

BEST AVAILABLE COPY

Rec'd PCT/PTO 07 JUL 2004

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003年7月31日 (31.07.2003)

PCT

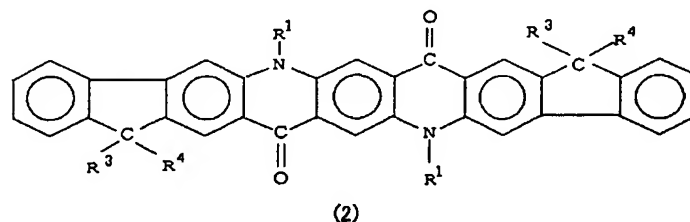
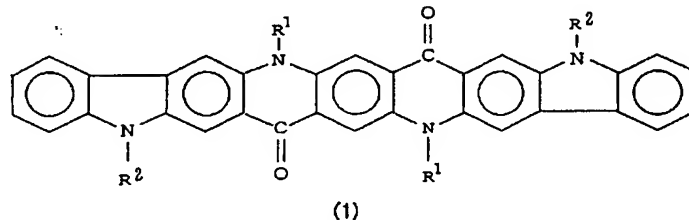
(10) 国際公開番号
WO 03/062237 A1

- (51) 国際特許分類: C07D 471/04, 471/22, (72) 発明者; および
C09K 11/06, H05B 33/14 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 仲矢 忠雄
(21) 国際出願番号: PCT/JP03/00359 (NAKAYA, Tadao) [JP/JP]; 〒113-0033 東京都文京区
(22) 国際出願日: 2003年1月17日 (17.01.2003) 本郷二丁目35-16 コータス弓町402号 Tokyo
(25) 国際出願の言語: 日本語 (JP). 池田 厚 (IKEDA, Atsushi) [JP/JP]; 〒252-0816
(26) 国際公開の言語: 日本語 神奈川県 藤沢市 遠藤942-1 サンハイム大辻
202号 Kanagawa (JP). 犀川 知行 (SAIKAWA, To-
(30) 優先権データ: moyuki) [JP/JP]; 〒243-0406 神奈川県 海老名市 国分
北1-33-15 レオパレスBP246A館102号
特願2002-10895 2002年1月18日 (18.01.2002) JP Kanagawa (JP). 江藤 直伸 (ETOH, Naonobu) [JP/JP];
特願2002-12223 2002年1月21日 (21.01.2002) JP 〒245-0016 神奈川県 横浜市 泉区和泉町5291
フォンテーヌANN 1-103 Kanagawa (JP). 木村 義
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): タイ 弘 (KIMURA, Yoshihiro) [JP/JP]; 〒194-0032 東京都
ホー工業株式会社 (TAIHO INDUSTRIES, CO., LTD.) 町田市 本町田3486 藤の台団地1-48-304
[JP/JP]; 〒108-0074 東京都 港区 高輪2丁目21番 Tokyo (JP). 山内 隆夫 (YAMAUCHI, Takao) [JP/JP];
44号 Tokyo (JP). 〒230-0074 神奈川県 横浜市 鶴見区北寺尾一丁目
13-21 Kanagawa (JP).

[続葉有]

(54) Title: WHITE LIGHT EMITTING COMPOUND, WHITE LIGHT EMISSION ILLUMINATOR, AND WHITE LIGHT EMISSION ORGANIC EL DEVICE

(54) 発明の名称: 白色発光化合物、白色発光照明装置および白色発光有機EL素子



(57) Abstract: A novel single white light emitting compound, and a white light emission illuminator and white light emission organic EL device having a long emission life and comprising a light-emitting material of at least one kind of the white light emitting compound and capable of emitting white light with high luminance. The white light emitting compound is expressed by formula (1) or (2) shown below. (1) (2) The white light emission illuminator and white light organic EL device having a substrate on which an electrode is provided and a light-emitting layer containing the compound formed on the substrate.

[続葉有]

WO 03/062237 A1



(74) 代理人: 福村 直樹 (FUKUMURA, Naoki); 〒160-0023
東京都 新宿区 西新宿七丁目 18 番 5 号 中央第 7 西
新宿ビル 401 号室 Tokyo (JP).

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI
特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ,
OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA,
ZM, ZW.

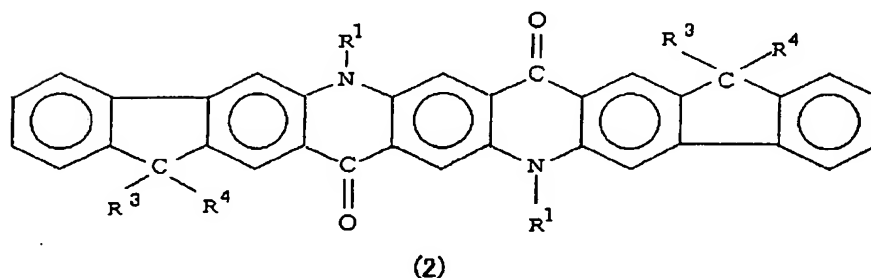
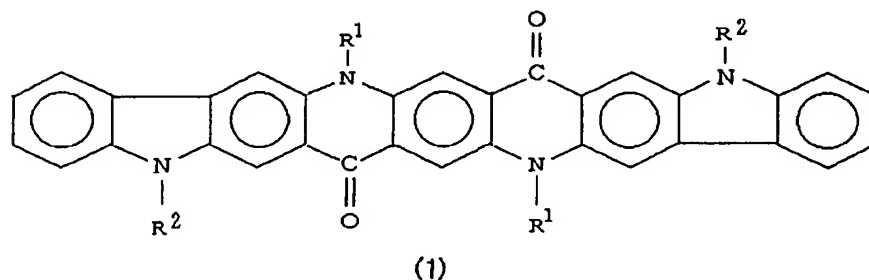
添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

この発明の目的は、新規な単一の白色発光化合物を提供すること、およびこの白色
発光化合物の少なくとも一種を発光材料として利用したところの、大きな輝度で白色
に発光させることができ、発光寿命の長い白色発光照明装置及び白色発光有機 EL 素
子を提供することである。

この発明に係る白色発光化合物は、下記式 (1) または (2)



で示され、白色発光照明装置および白色有機 EL 素子は、電極を形成した基板上に、
前記化合物を含有する発光層を備えて成る。

明細書

白色発光化合物、白色発光照明装置及び白色発光有機EL素子

発明の属する技術分野

この発明は白色発光化合物、単一化合物であるその白色発光化合物を利用した白色発光照明装置及び白色発光有機EL素子に関し、さらに詳しくは、キナクリドン骨格を有することにより堅牢であり、加工性が良好で、新規な単一の化合物でありながら大きな輝度で白色発光する白色に発光する白色発光化合物、その白色発光化合物の少なくとも一種を発光材料として利用したところの、大きな輝度で白色に発光させることができ、発光寿命の長い、単一化合物による白色発光照明装置及び白色発光有機EL素子に関する。

従来技術

従来の、白色発光を目指す照明装置及び有機EL素子は例えば、一對の電極間に、赤（R）を発光させる赤色発光化合物、緑（G）を発光させる緑色発光化合物、及び青（B）を発光させる青色発光化合物を介在させてなる発光層を有する。前記三種の発光化合物の発光色を混色して白色発光を実現しようとするものであった。

しかしながら、三種の発光化合物それぞれから発せられる色のバランスを調節するのが困難であった。しかも、赤を発光させる化合物は劣化し易いので、製造当初は三色のバランスを調整して白色発光可能な白色発光照明装置又は有機EL素子であっても、時間の経過と共に赤発光の化合物が劣化することにより、着色した発光又は照明光となり、また輝度も小さいと言う問題があった。一方、単一化合物で白色発光を発する化合物は、殆ど知られていない。また、従来の発光化合物は発光寿命が短いと言う問題もあった。

この発明の目的は、白色に発光可能な、例えば白色発光装置および有機EL素子に

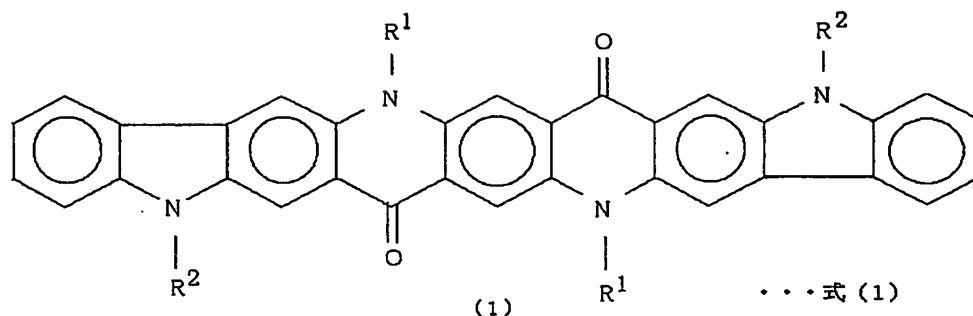
利用可能な、単一化合物である白色発光化合物を提供することにある。この発明の他の目的は、白色発光照明装置および有機EL素子等を初めとする各種の白色発光体を利用可能な白色発光化合物を提供することにある。従来においてはR、G、Bの三原色色素及び複数の色素を発光させ、これらを混色することにより白色発光を実現したところ、この発明においては、白色発光が可能な単一の新化合物を合成し、高輝度、高純度白色及び高寿命EL素子として機能することを示すものである

この発明の目的は、白色に発光可能な、単一化合物である白色発光化合物を利用した、発光寿命が長くて長期間に亘って白色発光の可能な、単一化合物による白色発光照明装置及び白色発光有機EL素子を提供することにある。この発明の他の目的は、白色に発光可能な、単一化合物である白色発光化合物を利用した、発光寿命が長くて長期間に亘って白色発光の可能な面状白色発光照明装置及び管状白色発光照明装置を提供することにある。

この目的を達成するために鋭意研究した結果、従来においてはR、G、Bの三原色色素及び複数の色素を発光させ、これらを混色することにより白色発光を実現していたが、白色発光が可能な単一蛍光新化合物を発見し、この単一蛍光新化合物はその発光寿命が長く、しかも大きな輝度で発光することを見出して、この発明に到達した。

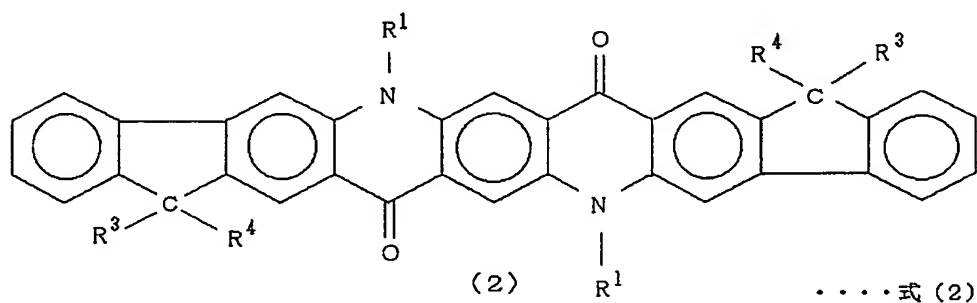
発明の開示

前記課題を解決するための手段は、
式(1)で示される白色発光化合物であり、



(但し、 R^1 は、水素原子、アルキル基、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよいアリールアルキル基を示し、2個の R^1 は同一であっても相違していても良い。 R^2 は、水素原子、アルキル基、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよいアリールアルキル基を示し、2個の R^2 は同一であっても相違していても良い。 R^1 及び R^2 は同一であっても相違していても良い。)

式(2)で示される白色発光化合物である。



(但し、 R^1 は、水素原子、アルキル基、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよいアリールアルキル基を示し、2個の R^1 は同一であっても相違していても良い。 R^3 及び R^4 は、水素原子、アルキル基、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよいアリールアルキル基である。 R^1 、 R^3 及び R^4 はそれぞれ同一の基であっても相違する基であっても良い。また、2個の R^3 は同一であっても相違していても良く、また、2個の R^4 は同一であっても相違していても良い。)

前記課題を解決するための他の手段は、電極を形成した基板の上に、発光材料を含有する発光層を備えて成る白色発光照明装置であって、前記発光材料が前記式（１）で示される白色発光化合物及び前記式（２）で示される白色発光化合物よりなる群から選択される少なくとも一種の白色発光化合物であることを特徴とする単一化合物による白色発光照明装置である。

この発明の単一化合物による白色発光照明装置の好適な態様において、

前記単一化合物による白色発光照明装置は、前記基板と、前記基板上に設けられたところの、前記式（１）で示される白色発光化合物及び前記式（２）で示される白色発光化合物よりなる群から選択される少なくとも一種の白色発光化合物を含有する発光層とを有する一層型有機ＥＬ素子である。

この発明の白色発光照明装置の好適な態様において、

前記白色発光照明装置は、前記透明基板に、ホール輸送層、前記基板上に設けられたところの、前記式（１）で示される白色発光化合物及び前記式（２）で示される白色発光化合物よりなる群から選択される少なくとも一種の白色発光化合物を含有する発光層、及び電子輸送層を積層してなる多層型有機ＥＬ素子であり、

前記発光層は、前記白色発光化合物を高分子中に分散してなる層であり、

前記発光層は、前記白色発光化合物を前記基板上に蒸着してなる層であり、

前記白色発光照明装置が面状発光照明装置又は管状発光照明装置である。

前記課題を解決するためのさらに他の手段は、

電極を形成した基板の上に、発光材料を含有する発光層を備えて成る白色発光有機ＥＬ素子であって、前記発光材料が前記式（１）で示される白色発光化合物及び前記式（２）で示される白色発光化合物よりなる群から選択される少なくとも一種の白色発光化合物であることを特徴とする単一化合物による白色発光有機ＥＬ素子である。

図面の簡単な説明

図 1 は、この発明の一例である白色発光照明装置の積層構造を示す説明図である。

図 2 は、この発明の他の一例である白色発光照明装置の積層構造を示す説明図である。

図 3 は、この発明のその他の一例である白色発光照明装置の積層構造を示す説明図である。

図 4 は、この発明の更にその他の一例である白色発光照明装置の積層構造を示す説明図である。

図 5 は、実施例 1 における、ジメチル 1、4-シクロヘキサンジオン-2、5-ジカルボキシレイトと 3-アミノ-9-エチルカルバゾールとを脱水反応させて得られる化合物を示す IR チャートである。

図 6 は、実施例 1 における、脱水反応物を脱水素反応させて得られた脱水素化合物を示す IR チャートである。

図 7 は、実施例 1 における脱水素化合物を示す NMR チャートである。

図 8 は、実施例 1 における、脱水素化合物を閉環反応させて得られる白色発光化合物を示す IR チャートである。

図 9 は、実施例 1 における白色発光化合物を示す NMR チャートである。

図 10 は、実施例 1 における白色発光化合物の蛍光スペクトルを示すグラフである。

図 11 は、実施例 2 における、ジメチル 1、4-シクロヘキサンジオン-2、5-ジカルボキシレイトと 2-アミノ-フローレンとを脱水反応させて得られる化合物を示す IR チャートである。

図 12 は、実施例 2 における、脱水反応物を脱水素反応させて得られた脱水素化合物を示す IR チャートである。

図 13 は、実施例 2 における、脱水素化合物を閉環反応させて得られる白色発光化合物を示す IR チャートである。

図 14 は、式 (16) の構造を有する化合物の IR チャートである。

図 15 は、式 (1b) の構造を有する化合物の IR チャートである。

図 16 は、式 (1 b) の構造を有する化合物を利用した有機 EL 素子による発光特性を示す分光放射輝度グラフである。

図 17 は、式 (1 b) の構造を有する化合物を利用した有機 EL 素子による発光特性を示す分光放射輝度グラフである。

図 18 は、式 (2 1) の構造を有する化合物の IR チャートである。

図 19 は、式 (1 d) の構造を有する化合物の IR チャートである。

図 20 は式 (1 d) の構造を有する化合物を利用した有機 EL 素子による発光特性を示す分光放射輝度グラフである。

図 21 は、この発明における白色発光化合物の典型的な発光スペクトル及び蛍光スペクトルを示すスペクトルチャートである。

図 22 は、式 (1 9) の構造を有する化合物の IR チャートである。

図 23 は、式 (1 c) の構造を有する化合物の IR チャートである。

図 24 は、実施例 9 の茶褐色粉体の IR チャートである。

図 25 は、実施例 9 の褐色粉体の IR チャートである。

図 26 は、実施例 10 の茶褐色粉体の IR チャートである。

図 27 は、実施例 10 の褐色粉体の IR チャートである。

図 28 は、実施例 11 の茶褐色粉体の IR チャートである。

図 29 は、実施例 11 の褐色粉体の IR チャートである。

図 30 は、実施例 12 の茶褐色粉体の IR チャートである。

図 31 は、実施例 12 の褐色粉体の IR チャートである。

図 32 は、実施例 13 の茶褐色粉体の IR チャートである。

図 33 は、実施例 13 の褐色粉体の IR チャートである。

図 34 は、実施例 14 の茶褐色粉体の IR チャートである。

図 35 は、実施例 14 の褐色粉体の IR チャートである。

図 36 は、実施例 15 の茶褐色粉体の IR チャートである。

図 37 は、実施例 15 の褐色粉体の IR チャートである。

図 38 は、実施例 16 の青褐色粉体の IR チャートである。

図 39 は、実施例 16 の青褐色粉体の NMR チャートである。

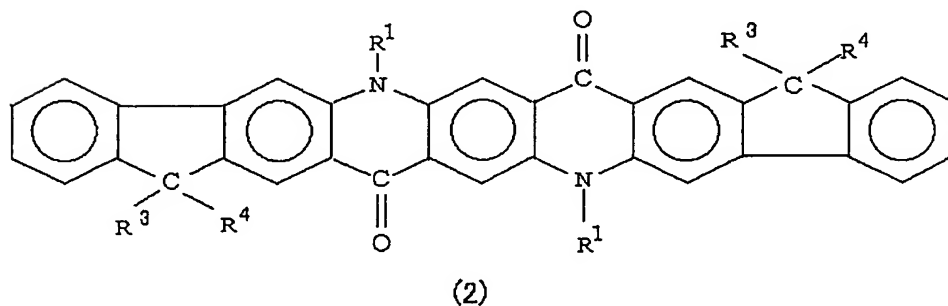
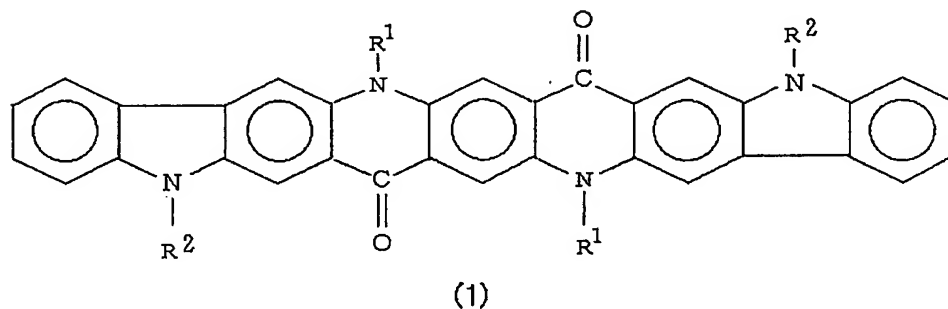
図40は、実施例16で合成された生成物であるところの式(1e)で示される化合物のIRチャートである。

図41は、実施例16で合成された生成物であるところの式(1e)で示される化合物のNMRチャートである。

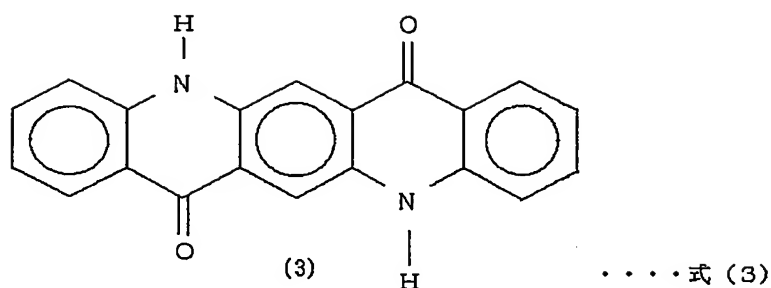
図42は、実施例16で得られたところの、式(1e)で示される白色発光化合物の蛍光スペクトルを示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

この発明に係る白色発光化合物は、式(1)又は式(2)で示される新規な化合物である。



この発明における前記式(1)及び(2)で示される白色発光化合物はいずれも、式(3)で示されるキナクリドン骨格を有する。



前記式 (3) で示される化合物は、キナクリドン又はピグメントバイオレット 19 と称される顔料として周知である。このキナクリドンは、例えばジエチルスクシニルスクシナートとアニリンとを主原料として、例えば縮合、閉環、酸化を行って合成される。キナクリドン自体は、堅牢性、耐候性及び耐熱性に優れる（「色材工学ハンドブック」(社) 色材協会編集、P 402)。

また、この発明における式 (1) 又は (2) で示される白色発光化合物は、キナクリドン骨格とカルバゾール骨格又はカルバゾール類似骨格とを有する。

したがって、式 (1) 又は (2) で示される白色発光化合物は、化学構造として堅固な骨格を備えているので、堅牢性、耐候性、耐光性及び耐熱性に優れる。このようなキナクリドン骨格とカルバゾール骨格又はカルバゾール類似骨格とを有するところの、式 (1) 又は (2) で示される化合物は、しかも発光特性及び構造安定にすぐれている全く新規な化合物である。

式 (1) において、 R^1 は、水素原子、アルキル基、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよいアリールアルキル基を示す。このアルキル基としては、例えば炭素数が 1～30、好ましくは 1～20、さらに好ましくは 1～10 のアルキル基を挙げることができ、特にメチル基、エチル基、プロピル基等の、炭

素数が 1～5 である低級アルキル基が好ましい。2 個の R^1 は同一であっても相違していても良い。 R^1 がアリール基であるときのそのアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、アンスラニル基、ビフェニル基並びにこれらの芳香環にアルキル基及びアルコキシ基等の置換基が結合した基を挙げることができる。 R^1 がアリールアルキル基であるときのそのアリールアルキル基としては、ベンジル基、1-フェニルエチル基、2-フェニルエチル基、1-フェニルプロピル基、2-フェニルプロピル基、3-フェニルプロピル基、5-フェニルブチル基等を挙げることができ、フェニル基には更にアルキル基およびアルコキシ基等の置換基が置換していても良い。好ましいアリールアルキル基は、ベンジル基である。

式 (1) において、2 個の R^2 はそれぞれ、水素原子、アルキル基、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよいアリールアルキル基であり、それぞれ同一の基であっても相違する基であっても良い。このアルキル基としては、例えば炭素数が 1～30、好ましくは 1～20、さらに好ましくは 1～10 のアルキル基を挙げることができ、特にメチル基、エチル基、プロピル基等の、炭素数が 1～5 である低級アルキル基が好ましい。2 個の R^2 は同一であっても相違していても良い。 R^2 がアリール基であるときのそのアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、アンスラニル基、ビフェニル基並びにこれらの芳香環にアルキル基及びアルコキシ基等の置換基が結合した基例えば p-アルコキシフェニル基等を挙げることができる。 R^2 がアリールアルキル基であるときのそのアリールアルキル基としては、ベンジル基、1-フェニルエチル基、2-フェニルエチル基、1-フェニルプロピル基、2-フェニルプロピル基、3-フェニルプロピル基、5-フェニルブチル基等を挙げることができ、フェニル基には更にアルキル基等の置換基が置換していても良い。好ましいアリールアルキル基は、ベンジル基である。

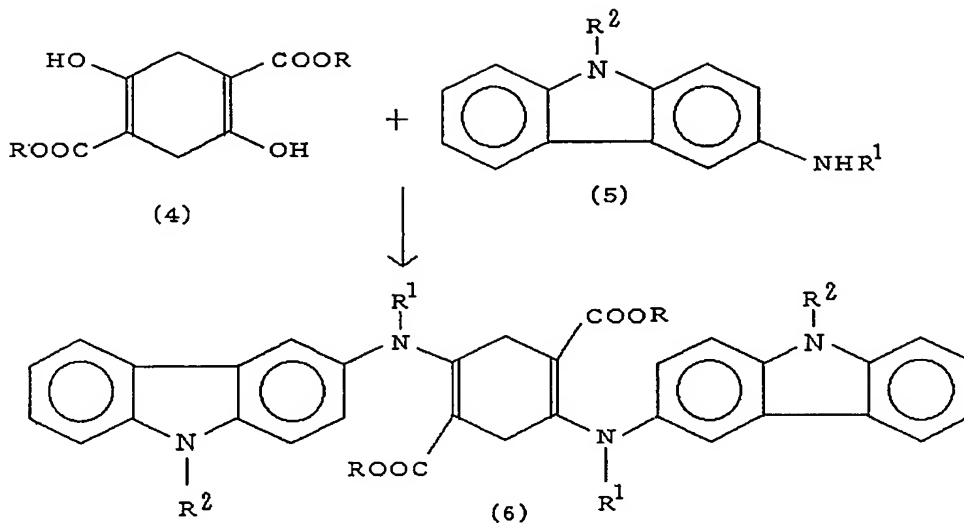
式 (2) において、 R^1 は、前記式 (1) において言及された意味と同じである。

式 (2) において、 R^3 、及び R^4 は、水素原子、アルキル基、置換基を有してい

てもよいアリール基又は置換基を有していてもよいアリールアルキル基であり、それぞれ同一の基であっても相違する基であっても良い。このアルキル基としては、例えば炭素数が1～30、好ましくは1～20、さらに好ましくは1～10のアルキル基を挙げることができ、特にメチル基、エチル基、プロピル基等の、炭素数が1～5である低級アルキル基が好ましい。一つの炭素に結合する R^3 及び R^4 は同一であっても相違していても良い。一つの炭素に結合する R^3 と他の炭素に結合する R^3 とは同一であっても相違していても良い。一つの炭素に結合する R^4 と他の炭素に結合する R^4 とは同一であっても相違していても良い。 R^3 又は R^4 がアリール基であるときのそのアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、アンスラニル基、ビフェニル基並びにこれらの芳香環にアルキル基及びアルコキシ基等の置換基が結合した基例えばp-アルコキシフェニル基等を挙げることができる。 R^3 又は R^4 がアリールアルキル基であるときのそのアリールアルキル基としては、ベンジル基、1-フェニルエチル基、2-フェニルエチル基、1-フェニルプロピル基、2-フェニルプロピル基、3-フェニルプロピル基、5-フェニルブチル基等を挙げることができ、フェニル基には更にアルキル基等の置換基が置換していても良い。好ましいアリールアルキル基は、ベンジル基である。

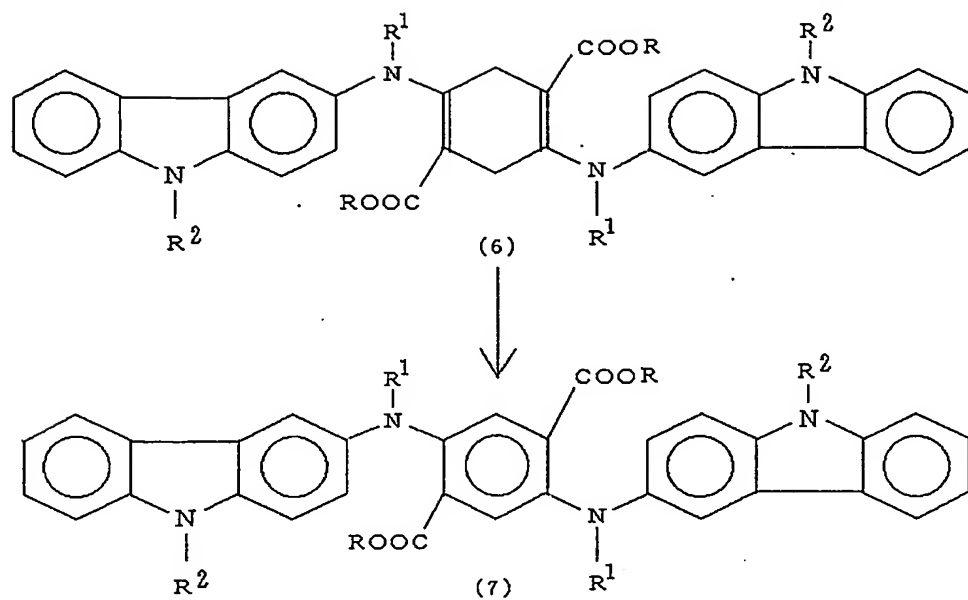
前記式(1)又は(2)で示される白色発光化合物は、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 の置換基を有することにより、溶媒に対する溶解性が向上し、したがって、適宜の溶媒に溶解することによる塗布性が向上し、また昇華温度が低下するので蒸着による加工性が向上し、さらに、高分子化合物との相溶性が向上するので高分子膜中に含めることができるようになる。

式(1)で示される白色発光化合物は、例えば、以下の反応式に従って製造することができる。



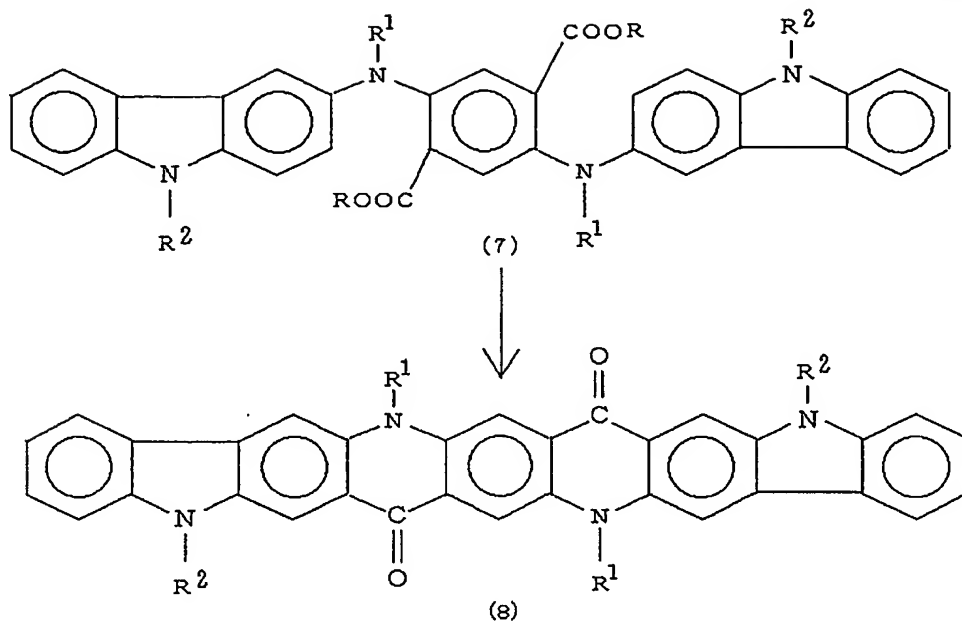
上記式中、Rは低級アルキル基であり、R¹ 及びR² は前記と同様の意味を有する。上記反応式は、例えば、ジアルキル 2, 5-ジヒドロキシー 1, 4-シクロヘキサジエン-1, 4-ジカルボキシレート（上記反応式中の化合物（4））と3-アミノ-9-アルキルカルバゾール等の化合物（5）とを適宜の溶媒中で加熱することにより進行する。酢酸等の酸触媒の存在下に脱水反応が進行して、アミノ基で結合された化合物（6）が得られる。

上記脱水反応生成物をさらに濃硫酸等で処理すると、次式のように脱水素反応（還元反応）が起こる。



R^1 が水素原子の場合には、前記脱水素反応生成物に、例えばDMF中で $\text{R}^1 \text{ Hal}$ (ただし、式中、Halはハロゲン原子を示す。)を反応させることにより、前記脱水素反応生成物をアルキル化させることができる。

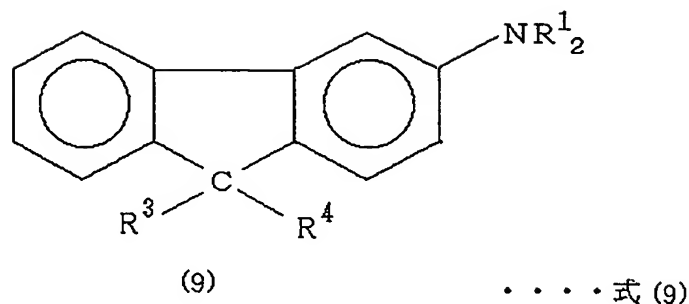
次いで、次の反応式により閉環反応を行う。



閉環反応は、適宜の溶媒中で加熱することにより、好ましくは *p*-トルエンスルホン酸等の有機酸触媒の存在下に適宜の溶媒例えばジクロロベンゼン等の不活性高沸点有機溶媒中で加熱することにより、進行する。閉環した化合物として上記式(8)で示されるカルバゾール骨格含有の白色発光化合物がある。

上記反応式において(8)で示される化合物はまた、前記式(1)で示されるところの、この発明に係る白色発光化合物である。

前記(5)で示される化合物の代わりに、(9)で示される化合物を反応させると、式(2)で示される白色発光化合物が得られる。



但し、式（９）において、 R^1 、 R^3 及び R^4 は前記と同様の意味を有する。

ジアルキル 2, 5-ジヒドロキシ-1, 4-シクロヘキサジエン-1, 4-ジカルボキシレート（前記反応式中の化合物（４））と前記式（９）で示される２-アミノフローレン等の化合物（９）との反応は、これらを適宜の溶媒中で加熱することにより進行する。この反応生成物に対して、前記と同様に脱水素反応及び閉環反応を行うことにより、この発明に係る式（２）で示される白色発光化合物を得ることができる。

この発明における白色発光化合物は、電磁波エネルギーを与えることにより、赤、緑及び青にそれぞれ相当する三つの蛍光スペクトルを有し、全体として400～700 nmの領域にわたる可視部発光が見られ、典型的には図21に示されるような発光スペクトル及び蛍光スペクトルを有し、白色発光可能な照明装置および有機EL素子に利用することができる。

図1は、白色発光照明装置の断面構造を示す説明図である。図1に示されるように、この白色発光照明装置Aは、透明電極2を形成した基板1上に、発光材料を含有する発光層3及び電極層4をこの順に積層して成る。この白色発光照明装置Aは、その基板が平面状に広がって全体として平面状となった形態を有するのであれば、面状発光照明装置となり、図1における基板1を円筒形に形成して全体として管状となった

形態を有するのであれば、蛍光灯と同様の管状発光照明装置となる。尚、この管状発光照明装置は、直管状であっても、サークラインと俗に称される蛍光灯のような環状であっても良い。

基板 1 としては、透明電極 2 をその表面に形成することができる限り、公知の基板を採用することができる。この基板 1 として、例えばガラス基板、プラスチックシート、セラミック、表面に絶縁塗料層を形成する等の、表面を絶縁性に加工してなる金属板等を挙げることができる。この基板 1 が不透明であるときには、この白色発光照明装置は、基板 1 とは反対側に白色光を照射することができる片面照明装置である。また、この基板 1 が透明であるときには、白色発光照明装置の基板 1 側及びその反対側の面から、白色光を照射することができる両面照明装置である。

前記透明電極 2 としては、仕事関数が大きくて透明であり、電圧を印加することにより陽極として作用して前記発光層 3 にホールを注入することができる限り様々の素材を採用することができる。具体的には、透明電極 2 は、ITO、 In_2O_3 、 SnO_2 、 ZnO 、 CdO 等、及びそれらの化合物等の無機透明導電材料、及びポリアニリン等の導電性高分子材料等で形成することができる。

この透明電極 2 は、前記基板 1 上に、化学気相成長法、スプレーパイロリシス、真空蒸着法、電子ビーム蒸着法、スパッタ法、イオンビームスパッタ法、イオンプレーティング法、イオンアシスト蒸着法、その他の方法により形成されることができる。

なお、基板が不透明部材で形成されるときには、基板上に形成される電極は透明電極である必要はない。

発光層 3 は、この発明における特定の白色発光化合物を含有する層である。前記白色発光化合物については、後述する。この発光層 3 は、この発明における特定の白色発光化合物を高分子中に分散してなる高分子膜として形成することができ、また、前

記白色発光化合物を前記透明電極 2 上に蒸着してなる蒸着膜として形成することができる。

前記高分子膜における高分子としては、ポリビニルカルバゾール、ポリ（3-アルキレンチオフェン）、アリールアミンを含有するポリイミド、ポリフルオレイン、ポリフェニレンビニレン、ポリ- α -メチルスチレン、ビニルカルバゾール/ α -メチルスチレン共重合体等を挙げることができる。これらの中でも好ましいのは、ポリビニルカルバゾールである。

前記高分子膜中における前記白色発光化合物の含有量は、通常、0.01～2重量%、好ましくは0.05～0.5重量%である。

前記高分子膜の厚みは、通常30～500nm、好ましくは100～300nmである。高分子膜の厚みが薄すぎると発光光量が不足することがあり、高分子膜の厚みが大きすぎると、駆動電圧が高くなりすぎて好ましくないことがあり、また、面状体、管状体、湾曲体、環状体とするときの柔軟性に欠けることがある。

前記高分子膜は、前記高分子とこの発明における白色発光化合物とを適宜の溶媒に溶解してなる溶液を用いて、塗布法例えばスピンキャスト法、コート法、及びディップ法等により形成することができる。

前記発光層 3 が蒸着膜であるとき、その蒸着膜の厚みは、発光層における層構成等により相違するが、一般的には0.1～100nmである。蒸着膜の厚みが小さすぎるとき、あるいは大きすぎるときには、前述したのと同様の問題を生じることがある。

前記電極層 4 は、仕事関数の小さな物質が採用され、例えば、MgAg、アルミニウム合金、金属カルシウム等の、金属単体又は金属の合金で形成されることができる。

。好適な電極層 4 はアルミニウムと少量のリチウムとの合金電極である。この電極層 4 は、例えば基板 1 の上に形成された前記発光層 3 を含む表面に、蒸着技術により、容易に形成することができる。

塗布法及び蒸着法のいずれを採用して発光層を形成するにしても、電極層と発光層との間に、バッファ層を介装するのが好ましい。

前記バッファ層を形成することのできる材料として、例えば、フッ化リチウム等のアルカリ金属化合物、フッ化マグネシウム等のアルカリ土類金属化合物、酸化アルミニウム等の酸化物、4, 4'-ビスカルバゾールビフェニル (Cz-TPD) を挙げることができる。また、例えば ITO 等の陽極と有機層との間に形成されるバッファ層を形成する材料として、例えば m-MTDATA (4, 4', 4''-トリス (3-メチルフェニルフェニルアミノ) トリフェニルアミン)、フタロシアニン、ポリアニリン、ポリチオフェン誘導体、無機酸化物例えば酸化モリブデン、酸化ルテニウム、酸化バナジウム、フッ化リチウムを挙げることができる。これらのバッファ層は、その材料を適切に選択することにより、白色発光照明装置である有機 EL 素子の駆動電圧を低下させることができ、発光の量子効率を改善することができ、発光輝度の向上を達成することができる。

このような単一化合物であり、しかも白色発光可能な蛍光化合物を発光層に含有するところの、図 1 に示される白色発光照明装置は、透明電極 2 及び電極層 4 に電流を通電すると、白色に発光する。

発光は、前記透明電極 2 と前記電極層 4 との間に電界が印加されると、電極層 4 側から電子が注入され、透明電極 2 から正孔が注入され、更に電子が発光層 3 において正孔と再結合し、エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。

図 1 に示される白色発光照明装置 A は、その全体形状を大面積の平面形状にすると、例えば壁面、あるいは天井に装着して、大面積壁面白色発光照明装置、あるいは大面積天井面白色発光照明装置とすることができる。つまり、この白色発光照明装置は、従来の蛍光灯のような線光源あるいは電球と言った点光源に代えて面光源として利用されることができる。特に、居住のための室内、事務用の室内、車両室内等の壁面、天井面、あるいは床面をこの白色発光照明装置により面光源として発光ないし照明することができる。さらに、この白色発光照明装置 A をコンピュータにおける表示画面、携帯電話における表示画面、金銭登録機における数字表示画面等のバックライトに使用することができる。その他、この白色発光照明装置 A は、直接照明、間接照明等の様々の光源として使用されることができ、また、夜間に発光させることができ、視認性が良好である広告装置、道路標識装置、及び発光掲示板、更には自動車等の車両におけるブレーキランプ等の光源に使用されることもできる。しかも、この白色発光照明装置 A は、特定の化学構造を有する白色発光化合物を発光層に有するので、発光寿命が長い。したがって、この白色発光照明装置 A により発光が長寿命である光源とすることができる。

また、この白色発光照明装置 A を、筒状に形成された基板 1 と、その基板 1 の内面側に透明電極 2、発光層 3 及び電極層 4 をこの順に積層してなる管状発光体とすることができる。この白色発光照明装置 A は、水銀を使用していないので、従来の水銀を使用する蛍光灯に代替して環境に優しい光源とすることができる。

次にこの発明に係る白色発光照明装置の第 2 の例を図に示す。図 2 は多層型有機 EL 素子である白色発光照明装置の断面を示す説明図である。

図 2 に示すように、この白色発光照明装置 B は、基板 1 の表面に、透明電極 2、ホール輸送層 5、発光層 3 a、3 b、電子輸送層 6 及び電極層 4 をこの順に積層してなる。

基板 1、透明電極 2、及び電極層 4 については、図 1 に示された白色発光照明装置 A におけるのと、同様である。

図 2 に示される白色発光照明装置 B における発光層は発光層 3 a 及び発光層 3 b よりなり、発光層 3 a はこの発明における白色発光化合物の蒸着膜である。発光層 3 b は、DPVB i 層である。この DPVB i 層は、ホスト材料的な機能を有する層である。

前記ホール輸送層 5 に含まれるホール輸送物質としては、トリフェニルアミン系化合物例えば N, N' -ジフェニル-N, N' -ジ(m-トリル)-ベンジジン(TPD)、及び α -NPD 等、ヒドラゾン系化合物、スチルベン系化合物、複素環系化合物、 π 電子系スターバースト正孔輸送物質等を挙げることができる。

前記電子輸送層 6 に含まれる電子輸送物質としては、前記電子輸送性物質としては、例えば、2-(4-tert-ブチルフェニル)-5-(4-ピフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール等のオキサジアゾール誘導体及び 2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、並びに 2, 5-ビス(5'-tert-ブチル-2'-ベンゾキサゾリル)チオフェン等を挙げることができる。また、電子輸送性物質として、例えばキノリノールアルミ錯体(A1q3)、ベンゾキノリノールベリリウム錯体(Bebq2)等の金属錯体系材料を好適に使用することもできる。

図 2 における白色発光照明装置 B では、電子輸送層 6 は A1q3 を含有する。

各層の厚みは、従来から公知の多層型有機 EL 素子におけるのと同様である。

図 2 に示される白色発光照明装置 B は、図 1 に示される白色発光照明装置 A と同様に作用し、発光する。したがって、図 2 に示される白色発光照明装置 B は、図 1 に示される白色発光照明装置 A と同様の用途を有する。

図 3 に、この発明に係る白色発光照明装置の第 3 の例を示す。図 3 は、多層型有機 EL 素子である白色発光照明装置の断面を示す説明図である。

図 3 に示される白色発光照明装置 C は、基板 1 の表面に、透明電極 2、ホール輸送層 5、発光層 3、電子輸送層 8 及び電極層 4 をこの順に積層してなる。

この図 3 に示す白色発光照明装置 C は前記白色発光照明装置 B と同様である。

図 4 に白色発光照明装置の他の例を示す。この図 4 に示す白色発光照明装置 D は、基板 1、電極 2、ホール輸送層 5、発光層 3 及び電極層 4 をこの順に積層してなる。

前記図 1 ～ 4 に示される白色発光照明装置の外に、基板上に形成された透明電極である陽極と電極層である陰極との間に、ホール輸送性物質を含有するホール輸送層と、この発明における白色発光化合物含有の電子輸送性発光層とを積層して成る二層型有機低分子発光素子（例えば、陽極と陰極との間に、ホール輸送層と、ゲスト色素としてこの発明における白色発光化合物及びホスト色素を含有する発光層とを積層して成る二層型色素ドープ型発光素子）、陽極と陰極との間に、ホール輸送性物質を含有するホール輸送層と、この発明における白色発光化合物と電子輸送性物質とを共蒸着してなる電子輸送性発光層とを積層して成る二層型有機発光素子（例えば、陽極と陰極との間に、ホール輸送層と、ゲスト色素としてこの発明における白色発光化合物及びホスト色素とを含有する電子輸送性発光層とを積層して成る二層型色素ドープ型有機発光素子）、陽極と陰極との間に、ホール輸送層、この発明における白色発光化合物含有の発光層及び電子輸送層を積層して成る三層型有機発光素子を挙げることができる。

この発光素子における電子輸送性発光層は、通常の場合、50～80%のポリビニルカルバゾール（PVK）と、電子輸送性発光剤 5～40%と、この発明に係る白色

発光化合物 0.01～20%（重量）とで形成されていると、白色発光が高輝度で起こる。

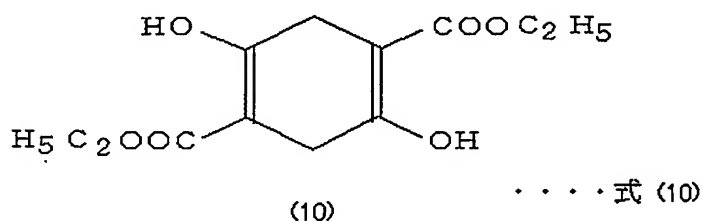
また、前記発光層中には、増感剤としてルブレンが含有されているのが好ましく、特に、ルブレンと Alq3 とが含有されているのが好ましい。

この発明に係る白色発光化合物を利用した白色発光照明装置は、例えば一般に直流駆動型の有機EL素子として使用することができ、また、パルス駆動型の有機EL素子及び交流駆動型の有機EL素子としても使用することができる。

（実施例1）

<脱水反応>

1000mlの3口フラスコに3-アミノ-9-エチルカルbazol 25.0g (1.2×10^{-1} mol) と式(10)で示される化合物 15.4g (6.0×10^{-2} mol) とを加えて、更に酢酸、エチルアルコール各々200ml加えた。シリコンオイルバスを用いて120℃まで加熱攪拌し、4時間反応した。反応終了後、室温まで冷却した。



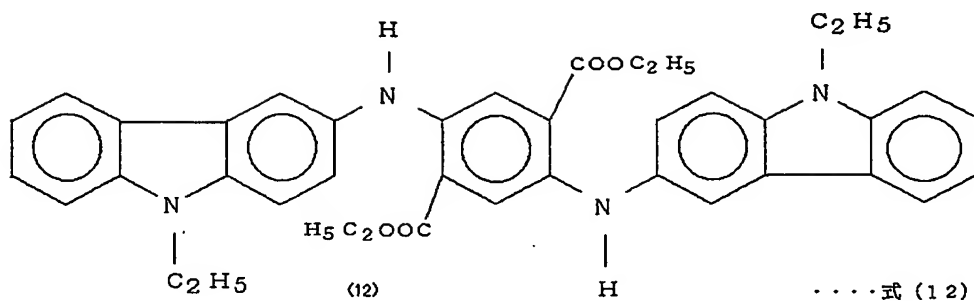
ガラスフィルターを用いて濾過した。フィルター内に残った固形物を5℃に冷却したメチルアルコール、及び石油エーテルで順次に洗浄した後、真空乾燥してレンガ色の粉体(35.2g)を得た。

(11)

……式 (11)

1000mlの3口フラスコに、前記脱水反応で得られた粉体25.0gを入れ、
o-ジクロロベンゼン500mlを加えて、室温で95%硫酸1.0gを徐々に滴下
して30分間攪拌した後、シリコーンオイルバスを用いて160℃までに加熱攪拌し
、2時間反応した。反応終了後、室温まで冷却し、氷の中に投入した。

この赤色粉体のIRチャートを図6に示し、NMRチャートを図7に示した。この赤色粉体は以下の式(12)で示される。

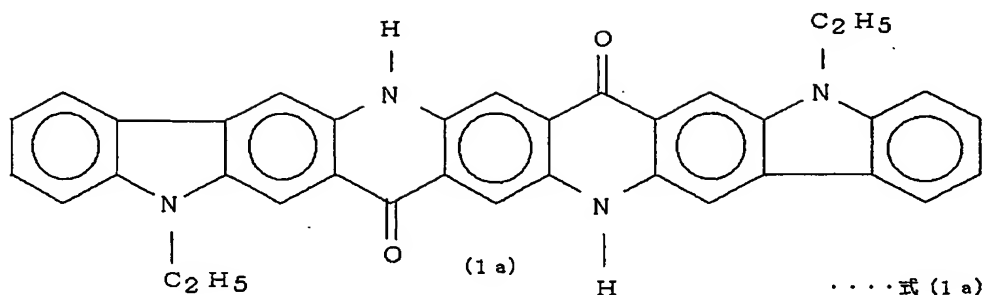


<閉環反応>

500 ml の 3 口フラスコに前記赤色粉体 10.0 g (1.6×10^{-2} mol) を入れ、p-トルエンスルホン酸一水和物 13.7 g (7.2×10^{-2} mol) を加え、更に、o-ジクロロベンゼン 200 ml を加えた。シリコンオイルバスを用いて 160℃ まで加熱攪拌し、20 時間反応した。反応終了後、エバポレーターを用いて濃縮乾固させた。得られた固形物を 5℃ に冷却したメチルアルコール、アセトン、及び石油エーテルで順次に洗浄した後、真空乾燥して褐色粉体 (9.4 g) を得た。精製する為に、1000 ml マイヤーにキシレン 700 ml を入れ、得られた褐色粉体 2.0 g、活性炭 2.0 g 加え、マントルヒーターを用いて 3 分間沸騰させ、熱時濾過した濾液をエバポレーターを用いて濃縮乾固させた。

得られた固形分を石油エーテルで洗浄した後、真空乾燥させてあずき色粉体を得た。このあずき色粉体の IR チャートは図 8 に示し、NMR チャートを図 9 に示した。

このあずき色粉体は、以下の式 (1 a) で示される構造式を有する。



(白色発光照明装置の製造)

5 ml のメスフラスコに、ポリビニルカルバゾール 70 mg、*t*-ブチルフェニル-ジフェニル-1, 3, 4-オキサジアゾール (PBD) 29.7 mg、及び前記実施例 1 で得られたあずき色粉体 (化合物 (1 a)) 0.3 mg を秤量し、ジクロロエタンを加えて 5 ml になるように白色発光化合物含有溶液を調製した。この白色発光化合物含有溶液は、超音波洗浄器 ((株) エスエヌディ製、US-2) で超音波を 20 分間照射することにより、十分に均一なものにされた。ITO 基板 (50×50 mm、ITO 透明電極の厚み 200 μm、三容真空工業 (株) 製) をアセトンで 10 分間超音波洗浄した後に 2-プロパノールで 10 分間超音波洗浄し、窒素でブローして乾燥させた。その後に、UV 照射装置 ((株) エム・ディ・エキシマ製、波長 172 nm) で 30 秒間 UV を照射して洗浄した。スピンコータ (ミカサ (株) 製、1H-D7) を用いて洗浄乾燥の終了した ITO 基板に、調製しておいた前記白色発光化合物含有溶液を滴下し、回転数 1,500 rpm、回転時間 3 秒にてスピンコートして乾燥厚が 100 μm となるように製膜した。製膜した基板を、50℃の恒温槽中で 30 分乾燥させた後に、真空蒸着装置 (大亜真空技研 (株) 製、VDS-M2-46 型) でアルミ合金 (Al:Li=99:1 重量比、(株) 高純度化学研究所製) 電極を、 4×10^{-6} Torr で約 150 nm の厚みに蒸着し、図 1 に示される構造の白色発光照明装置を製作した。

この白色発光照明装置は、(株) トプコン製の BM-7 Fast で徐々に電圧を上げ

ながら輝度及び色度を測定した。その結果、電圧21V及び電流9.69mAで輝度が2,300Cd/m²、色度Xが0.33及び色度Yが0.33の結果が得られた。

<発光特性>

混合キシレンに前記白色発光化合物(1a)を10mg/Lの濃度になるように溶解して試料液を調製した。この試料液を、島津製作所製のF-4500型分光蛍光光度計に装填して、以下の条件にて蛍光スペクトルを測定した。得られた蛍光スペクトルを図10に示した。

測定条件

測定モード	波長スキャン
励起波長	365nm
蛍光開始波長	400nm
蛍光終了波長	700nm
スキャンスピード	1200nm/分
励起側スリット	5.0nm
蛍光側スリット	5.0nm
ホトマル電圧	700V

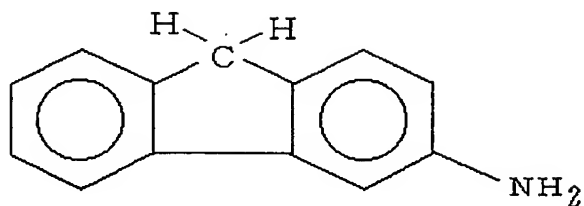
図10から判るように、この実施例で得られた白色発光化合物は、400～700nm蛍光発光が見られ全領域をカバーしている。

(実施例2)

<脱水反応>

1000mlの3口フラスコに、下式(13)で示される2-アミノフローレン25.0g(1.4×10^{-1} mol)と、前記式(10)で示される化合物17.9g(7.0×10^{-2} mol)と加えて、更に酢酸、及びエチルアルコールを各々2

0.0 ml 加えた。



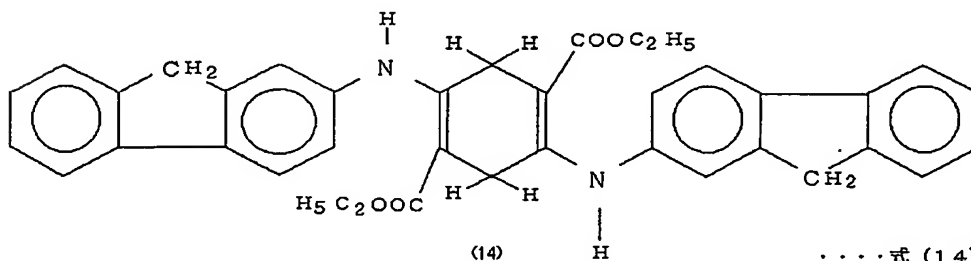
(13)

・・・式 (13)

シリコーンオイルバスを用いて 120℃まで加熱攪拌し、4 時間反応した。反応終了後、室温まで冷却した。

ガラスフィルターを用いて濾過した。フィルター内に残った固形物を 5℃に冷却したメチルアルコール、及び石油エーテルで順次に洗浄した後、真空乾燥してオレンジ色粉体 (34.0 g) を得た。

オレンジ色粉体の IR チャートを図 11 に示した。このオレンジ色粉体は以下の式 (14) で示される。



(14)

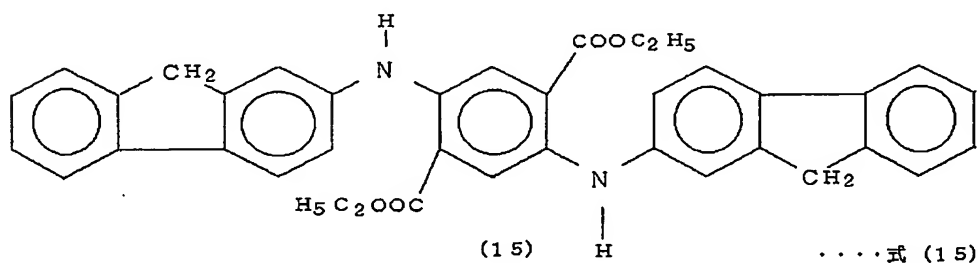
・・・式 (14)

<脱水素反応>

1000mlの3口フラスコに、前記脱水反応で得られたオレンジ色粉体25.0gを入れ、*o*-ジクロロベンゼン500mlを加えて、室温で95%硫酸1.0gを徐々に滴下し、30分間攪拌した後、シリコーンオイルバスを用いて160℃までに加熱攪拌し、2時間反応した。反応終了後、室温まで冷却し、氷の中に投入した。

分液ロートを用いてクロロホルム抽出を3回行い、水洗浄を2回行った後に硫酸ナトリウムを入れて水分を除去してから濾過し、エバポレーターを用いて濃縮乾固させた。得られた固形物を酢酸エチル、及び石油エーテルで洗浄した後、真空乾燥させ赤色粉体(20.5g)を得た。

この赤色粉体のIRチャートを図12に示した。この赤色粉体は、式(15)で示される白色発光化合物であった。



<閉環反応>

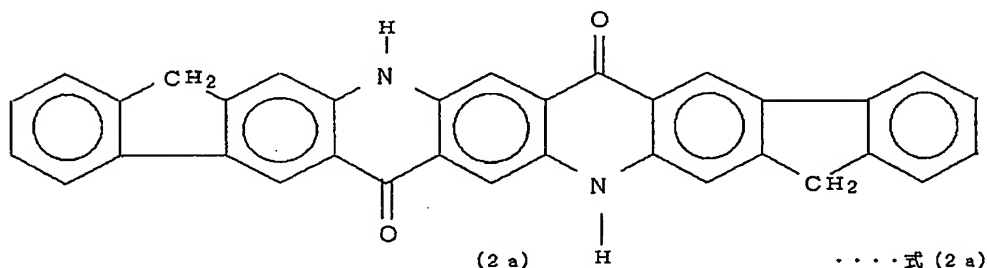
500mlの3口フラスコに前記赤色粉体10.0g (1.7×10^{-2} mol)を入れ、*p*-トルエンスルホン酸一水和物15.3g (8.0×10^{-2} mol)を加え、更に、*o*-ジクロロベンゼン200mlを加えた。シリコーンオイルバスを用いて160℃までに加熱攪拌し、20時間反応した。反応終了後、エバポレーターを用いて濃縮乾固させた。得られた固形物を5℃に冷却したメチルアルコール、アセトン、及び石油エーテルで順次に洗浄した後、真空乾燥させて褐色粉体(8.2g)を得

た。精製する為に、1000mlマイヤーにキシレン700mlを入れ、得られた褐色粉体2.0g、及び活性炭2.0g加え、マントルヒーターを用いて3分間沸騰させ、熱時濾過した濾液をエバポレーターで濃縮乾固させた。

得られた固形分を石油エーテルで洗浄した後、真空乾燥し、あずき色粉体を得た。

このアズキ色粉体のIRチャートを図13に示した。

このアズキ色粉体の構造を以下の式(2a)にて示す。

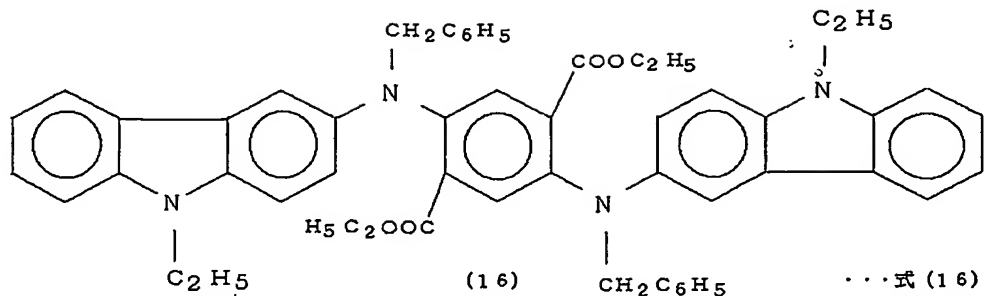


(実施例3)

<ベンジル化反応>

前記実施例1において製造されたのと同じ式(12)で示される構造を有する化合物10.0g (1.6×10^{-2} mol)を500mlの耐圧瓶に入れ、ベンジルブロミド17.1g (7.6×10^{-2} mol)を更に加え、次いでN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)200mlを加えた。シリコーンオイルバスを用いて耐圧瓶内を150℃に加熱し、20時間反応させた。反応終了後、室温にまで冷却し、エバポレータを用いて濃縮した後に、氷水に投入し、更に水酸化ナトリウムで中性にした。分液ロートを用いてクロロホルム抽出を3回行い、水洗浄を2回行った。次いで、硫酸ナトリウムを入れて水分を除去し、濾過し、エバポレータを用いて濃縮乾固させた。得られた固形物を石油エーテルで洗浄した後に、真空乾燥して茶褐色粉体を得た。この茶褐色粉体のIRチャートを図14に示した。この茶褐色粉体は式(16)で

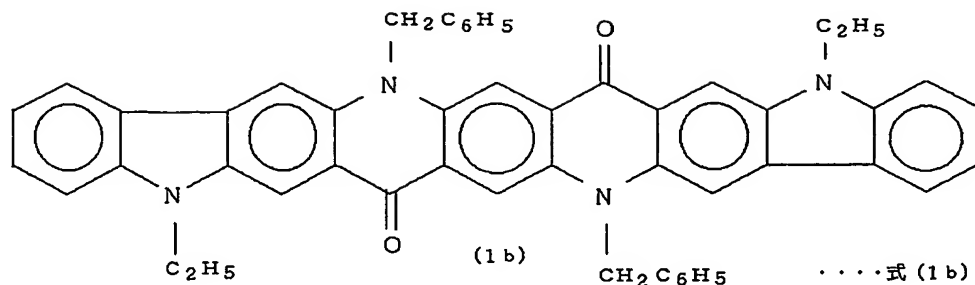
示される構造を有する。



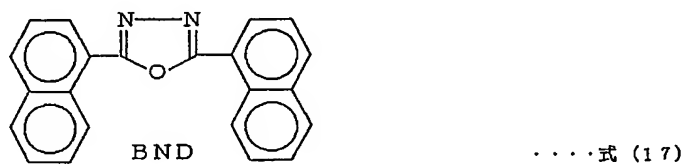
<閉環反応>

500mlの三口フラスコに、上記式(16)で示される化合物5.0g (6.1×10^{-3} mol)を入れ、p-トルエンスルホン酸一水和物5.2g (2.7×10^{-2} mol)を加え、更にo-ジクロロベンゼン200mlを加えた。シリコーンオイルバスで160℃にまで加熱攪拌し、20時間反応させた。反応終了後、エバポレータを用いて濃縮乾固した。得られた固形物を5℃に冷却したメチルアルコール、アセトン及び石油エーテルで洗浄した後に、真空乾燥させて褐色固体を得た。

ソクスレー抽出装置を用いて前記褐色固体1.0gをキシレン250mlで24時間かけて抽出した。抽出終了後にエバポレータを用いて濃縮乾固し、得られた固形物を石油エーテルで洗浄し、真空乾燥し、茶色粉体を得た。この茶色粉体のIRチャートを図15に示した。この褐色固体は式(1b)で示す構造を有する化合物であった。



前記実施例1の<発光特性>におけるように、「5mlのメスフラスコに、ポリビニルカルバゾール70mg、*t*-ブチルフェニル—ジフェニル—1,3,4-オキサジアゾール29.7mg、及び前記あずき色粉体（化合物(1a)）0.3mgを秤量し、ジクロロエタンを加えて5mlになるように白色発光化合物含有溶液」を調製する代わりに、5mlのメスフラスコに、ポリビニルカルバゾール70mg、式(17)で示される構造を有するBND 29.7mg及び前記式(1b)で示される白色発光化合物0.3mgにジクロロエタンを加えて5mlになるように白色発光化合物含有溶液を調製した。この白色発光化合物含有溶液を用いて、前記実施例1の<発光特性>におけるのと同様にして図1に示される構造の白色発光照明装置を製作し、この白色発光照明装置につき（株）トプコン製の分光放射計SR-3にて輝度及び色度を測定した。

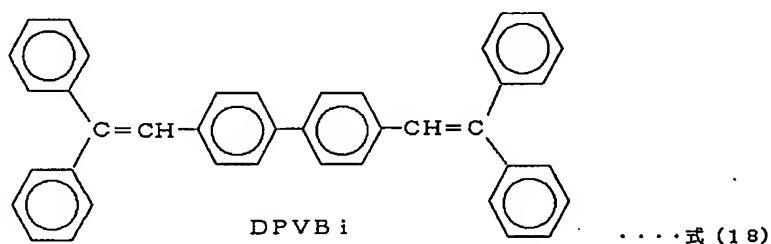


その結果、電圧21V及び電流36.8mAで輝度が2400Cd/m²、色度Xが0.34及び色度Yが0.35である結果が得られた。また、この分光放射計でこの白色発光化合物の分光放射輝度グラフを図16に示した。この分光放射輝度グラフにより、肉眼では十分に白色発光していたと認めることができる。

<発光特性>

I T O基板（50×50mm、I T O透明電極層の厚み200nm、三容真空工業（株）製）をアセトンで10分間かけて超音波洗浄した後に2-プロパノールで10分間超音波洗浄し、窒素でブローして乾燥させた。その後に、UV照射装置（（株）エム・ディ・エキシマ製、波長172nm）で30秒間UVを照射してI T O基板の洗浄を完了した。

洗浄されたI T O基板を真空蒸着装置（大亜真空技研（株）製、UDS-M2-46型）にセットし、 4×10^{-6} torr以下の減圧下にN、N'-ジフェニル-N,N'-ジ（m-トリル）-ベンジジン（TPD）を63nmの厚みに蒸着し、次いで、前記白色発光化合物（1b）を0.5nmの厚みに蒸着し、更に、以下の式（18）で示される構造を有するDPVBiを35nmの厚みに蒸着し、最後にトリス（8-キノリナート）アルミニウム（Alq3）を150nmの蒸着し、最後にアルミ合金製電極（Al：Li=99：1重量比、（株）高純度化学研究所製）を150nmの厚みに蒸着することにより、図2に示される白色発光照明装置を製作した。



この白色発光照明装置につき、前記実施例1におけるのと同様にして輝度及び色度を測定した。

その結果、電圧17V及び電流21.8mAで輝度が4500Cd/m²、色度X

が0.32及び色度Yが0.35の結果が得られた。また、この分光放射計でこの白色発光化合物の分光放射輝度グラフを図17に示した。この分光放射輝度グラフにより、肉眼では十分に白色発光していたと認めることができる。

(実施例4)

N、N'-ジフェニル-N,N'-ジ(m-トリル)-ベンジジン(TPD)を59nmの厚みに蒸着し、次いで、前記白色発光化合物(1b)を0.7nmの厚みに蒸着し、更に、前記式(18)で示される構造を有するDPVBiを36nmの厚みに蒸着した外は前記実施例3におけるのと同様に、図3に示される構造の白色発光照明装置を製造した。前記実施例3におけるのと同様に発光特性を測定したところ、電圧20V及び電流31.2mAで輝度が3100Cd/m²、色度Xが0.33及び色度Yが0.34の結果が得られた。

(実施例5)

厚み188μmの透明ポリエステルフィルム基板上に蒸着法により200nmのITO透明電極を形成し、その上に蒸着法によりα-NPD(di-(naphthyl-phenylamino)diphenyl)66nm、前記白色発光化合物(1b)の蒸着層0.3nm、DPVBi層40nm及びAlq3層40nmをこの順に積層し、さらにその上にアルミ合金製電極(Al:Li=99:1重量比、(株)高純度化学研究所製)を150nmの厚みに蒸着して、図2に示される積層構造の白色発光照明装置を製造した。なお、前記白色発光化合物(1b)の蒸着層とDPVBi層とで図2における発光層3が形成されている。

前記実施例3におけるのと同様に発光特性を測定したところ、電圧16V及び電流22.6mAで輝度が7500Cd/m²、色度Xが0.30及び色度Yが0.37の結果が得られた。

(実施例6)

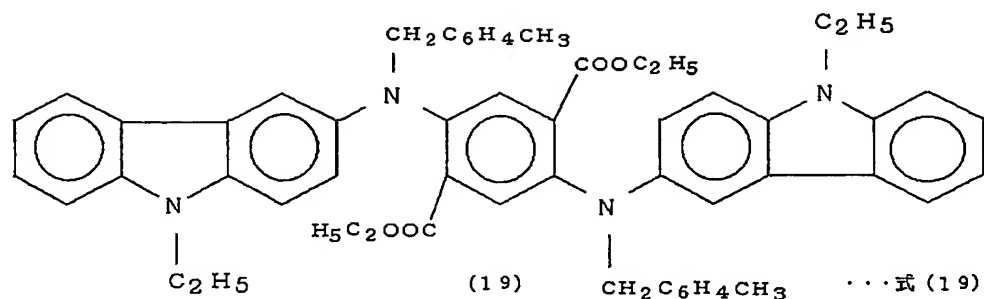
TPD層64nm、前記白色発光化合物(1a)0.6nm、DPVBi層35nm及びAlq3層38nmをこの順に積層した外は前記実施例5と同様にして図2に示されるのと同様の積層構造を有する白色発光照明装置を製造した。なお、前記白色発光化合物(1a)の蒸着層とDPVBi層とで図2における発光層3が形成されている。

前記実施例3におけるのと同様に発光特性を測定したところ、電圧14V及び電流27.9mAで輝度が5100Cd/m²、色度Xが0.30及び色度Yが0.33の結果が得られた。

(実施例7)

<メチルベンジル化反応>

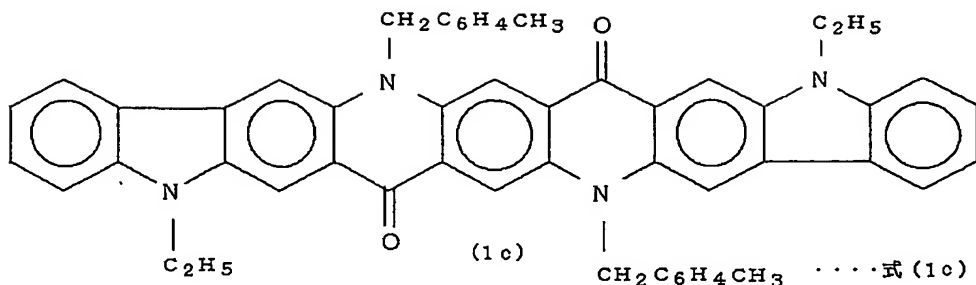
前記実施例1において製造されたのと同じ式(12)で示される構造を有する化合物10.0g (1.6×10^{-2} mol)を500mlの耐圧瓶に入れ、 α -クロロ-p-キシレン 15.8g (1.1×10^{-1} mol)を更に加え、次いでN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)200mlを加えた。シリコンオイルバスを用いて耐圧瓶内を150℃に加熱し、20時間反応させた。反応終了後、室温にまで冷却し、エバポレータを用いて濃縮した後に、氷水に投入し、更に水酸化ナトリウムで中性にした。分液ロートを用いてクロロホルム抽出を3回行い、水洗浄を2回行った。次いで、硫酸ナトリウムを入れて水分を除去し、濾過し、エバポレータを用いて濃縮乾固させた。得られた固形物を石油エーテルで洗浄した後に、真空乾燥して茶褐色粉体を得た。この茶褐色粉体のIRチャートを図22に示した。この茶褐色粉体は式(19)で示される構造を有する。



<閉環反応>

500mlの三口フラスコに、上記式(19)で示される化合物5.0g (5.4×10^{-3} mol)を入れ、p-トルエンスルホン酸一水和物8.0g (4.1×10^{-2} mol)を加え、更にo-ジクロロベンゼン200mlを加えた。シリコーンオイルバスで160℃にまで加熱攪拌し、20時間反応させた。反応終了後、エバポレータを用いて濃縮乾固した。得られた固形物を5℃に冷却したメチルアルコール、アセトン及び石油エーテルで洗浄した後に、真空乾燥させて褐色固体を得た。

ソクスレー抽出装置を用いて前記褐色固体1.0gをキシレン250mlで24時間かけて抽出した。抽出終了後にエバポレータを用いて濃縮乾固し、得られた固形物を石油エーテルで洗浄し、真空乾燥し、茶色粉体を得た。この茶色粉体のIRチャートを図23に示した。この褐色固体は式(1c)で示す構造を有する化合物であった。



<白色発光照明装置>

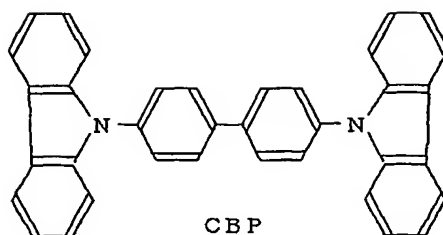
α -NPD層45nm、前記白色発光化合物(1c)4.4%をDPVBi中にドーピングしてなる層18nm及びAlq3層21nmをこの順に積層した外は前記実施例3と同様にして図3に示されるのと同様の積層構造を有する白色発光照明装置を製造した。

前記実施例3におけるのと同様に発光特性を測定したところ、電圧18V及び電流30.9mAで輝度が10720Cd/m²、色度Xが0.35及び色度Yが0.39の結果が得られた。

<白色発光照明装置>

α -NPD層46nm、前記白色発光化合物(1c)2.9%を式(20)で示される構造を有するCBP中にドーピングしてなる層31nm及びAlq3層19nmをこの順に積層した外は前記実施例3と同様にして図3に示されるのと同様の積層構造を有する白色発光照明装置を製造した。

前記実施例3におけるのと同様に発光特性を測定したところ、電圧17V及び電流36.1mAで輝度が10120Cd/m²、色度Xが0.32及び色度Yが0.35の結果が得られた。

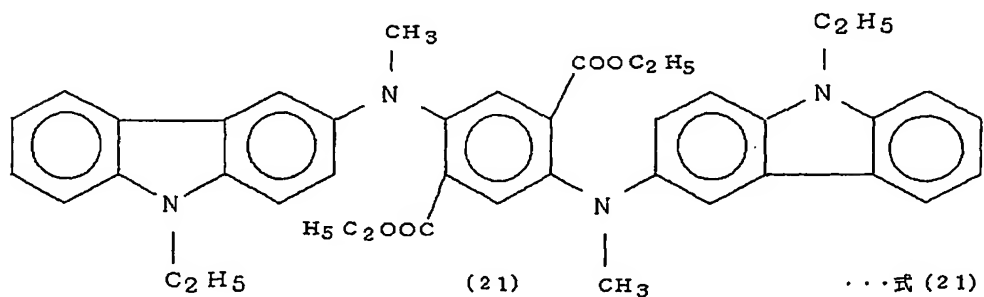


...式(20)

(実施例8)

<メチル化反応>

前記実施例1において製造されたのと同じ式(12)で示される構造を有する化合物10.0g (1.6×10^{-2} mol)を500mlの耐圧瓶に入れ、ヨードメタン10.8g (7.6×10^{-2} mol)を更に加え、次いでN, N-ジメチルホルムアミド(DMF)200mlを加えた。シリコーンオイルバスを用いて耐圧瓶内を150℃に加熱し、20時間反応させた。反応終了後、室温にまで冷却し、エバポレータを用いて濃縮した後に、氷水に投入し、更に水酸化ナトリウムで中性にした。分液ロートを用いてクロロホルム抽出を3回行い、水洗浄を2回行った。次いで、硫酸ナトリウムを入れて水分を除去し、濾過し、エバポレータを用いて濃縮乾固させた。得られた固形物を石油エーテルで洗浄した後に、真空乾燥して茶褐色粉体を得た。この茶褐色粉体のIRチャートを図18に示した。この茶褐色粉体は式(21)で示される構造を有する。

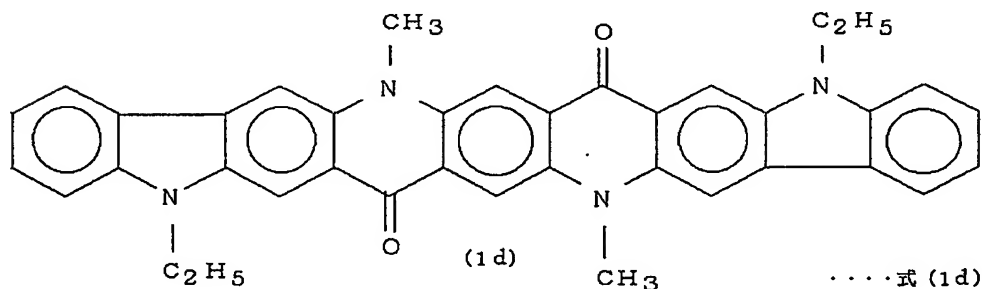


...式(21)

<閉環反応>

500mlの三口フラスコに、上記式(21)で示される化合物5.0g (7.5×10^{-3} mol)を入れ、p-トルエンスルホン酸一水和物8.0g (4.2×10^{-2} mol)を加え、更にo-ジクロロベンゼン200mlを加えた。シリコーンオイルバスで160℃にまで加熱攪拌し、20時間反応させた。反応終了後、エバポレータを用いて濃縮乾固した。得られた固形物を5℃に冷却したメチルアルコール、アセトン及び石油エーテルで洗浄した後に、真空乾燥させて褐色固体を得た。

ソクスレー抽出装置を用いて前記褐色固体1.0gをキシレン250mlで24時間かけて抽出した。抽出終了後にエバポレータを用いて濃縮乾固し、得られた固形物を石油エーテルで洗浄し、真空乾燥し、茶色粉体を得た。この茶色粉体のIRチャートを図19に示した。この褐色固体は式(1d)で示す構造を有する化合物であった。



<発光特性>

前記実施例3の<発光特性>におけるのと同様にして、ITO基板上に、TPDを71nmの厚みに蒸着し、次いで、前記白色発光化合物(1d)を0.6nmの厚みに蒸着し、更に、DPVBiを40nmの厚みに蒸着し、最後にトリス(8-キノリナート)アルミニウム(A1q3)を41nmの厚みに蒸着し、最後にアルミ合金製

電極 (Al : Li = 99 : 1 重量比、(株) 高純度化学研究所製) を 150 nm の厚みに蒸着することにより、EL 素子を製作した。

この EL 素子につき、輝度及び色度を測定した。

その結果、電圧 16 V 及び電流 17.5 mA で輝度が 7000 Cd/m^2 、色度 X が 0.35 及び色度 Y が 0.34 の結果が得られた。また、この分光放射計でこの白色発光化合物の分光放射輝度グラフを図 20 に示した。この分光放射輝度グラフにより、肉眼では十分に白色発光していたと認めることができる。

(実施例 9)

<エチル化反応>

前記実施例 1 において製造されたのと同じ式 (12) で示される構造を有する化合物 10.0 g ($1.6 \times 10^{-2} \text{ mol}$) を 500 ml の耐圧瓶に入れ、ヨードエタン ($\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$) 10.8 g ($6.9 \times 10^{-2} \text{ mol}$) を加え、更に、N, N-ジメチルホルムアミド (DMF) を 200 ml 加えた。シリコーンオイルバスを用いて 150°C に加熱し、20 時間反応した。反応終了後、室温まで冷却し、エバポレーターを用いて濃縮した後、氷水に投入し水酸化ナトリウムで中性にした。分液ロートを用いてクロロホルム抽出を 3 回行い、水洗浄を 2 回行った後、硫酸ナトリウムを入れ水分を除去したものを濾過し、エバポレーターを用いて濃縮乾固させた。得られた固形物を石油エーテルで洗浄した後、真空乾燥させ、茶褐色粉末を得た。この茶褐色粉末の IR チャートを図 24 に示した。

<閉環反応>

500 ml の 3 口フラスコに前記エチル化反応生成物 5.0 g ($8.3 \times 10^{-3} \text{ mol}$) を入れ、p-トルエンスルホン酸一水和物 8.0 g ($4.2 \times 10^{-2} \text{ mol}$) を加え、更に、o-ジクロロベンゼン 200 ml を加えた。シリコーンオイルバスを用いて 160°C まで加熱攪拌し、20 時間反応した。反応終了後、エバポレーターを用いて濃

縮乾固させた。得られた固形物を5℃に冷却したメチルアルコール、アセトン、石油エーテルで洗浄した後、真空乾燥させ、褐色粉体を得た。この褐色粉体のIRチャートを図25に示した。

<精製>

ソックスレー装置を用いて上記閉環反応物1.0gを入れ、キシレン250mlを加え、シリコンオイルバスを用いて185℃まで加熱し、24時間抽出した。終了後、エバポレーターを用いて濃縮乾固させた。得られた固形物を石油エーテルで洗浄した後、真空乾燥させ、茶色粉体を得た。

(実施例10)

<ブチル化反応>

前記実施例1において製造されたのと同じ式(12)で示される構造を有する化合物10.0g (1.6×10^{-2} mol) を500mlの耐圧瓶に入れ、n-ブチルヨード (C_4H_9I) 10.8g (7.6×10^{-2} mol) を加え、更に、N,N-ジメチルホルムアミド (DMF) 200mlを加えた。シリコンオイルバスを用いて150℃に加熱し、20時間反応した。反応終了後、室温まで冷却し、エバポレーターを用いて濃縮した後、氷水に投入し水酸化ナトリウムで中性にした。分液ロートを用いてクロロホルム抽出を3回行い、水洗浄を2回行った後、硫酸ナトリウムを入れ水分を除去したものを濾過し、エバポレーターを用いて濃縮乾固させた。得られた固形物を石油エーテルで洗浄した後、真空乾燥させ、茶褐色粉体を得た。この茶褐色粉体のIRチャートを図26に示した。

<閉環反応>

500mlの3口フラスコに前記ブチル化反応生成物5.0g (7.5×10^{-3} mol) を入れ、p-トルエンスルホン酸一水和物7.2g (3.7×10^{-2} mol) を加え、更に、o-ジクロロベンゼン200mlを加えた。シリコンオイルバスを用いて160℃まで加熱攪拌し、20時間反応した。反応終了後、エバポレーターを用いて濃

縮乾固させた。得られた固形物を5℃に冷却したメチルアルコール、アセトン、石油エーテルで洗浄した後、真空乾燥させ、褐色粉体を得た。この褐色粉体のIRチャートを図27に示した。

<精製>

ソックスレー装置を用いて上記閉環反応物1.0gを入れ、キシレン250mlを加え、シリコンオイルバスを用いて185℃まで加熱し、24時間抽出した。終了後、エバポレーターを用いて濃縮乾固させた。得られた固形物を石油エーテルで洗浄した後、真空乾燥させ、茶色粉体を得た。

(実施例11)

<ヘキシル化反応>

前記実施例1において製造されたのと同じ式(12)で示される構造を有する化合物5.0g (8.0×10^{-3} mol)を500mlの耐圧瓶に入れ、ヨウ化ヘキシル($C_6H_{13}I$)12.9g (4.5×10^{-2} mol)を加え、更に、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)200mlを加えた。シリコンオイルバスを用いて150℃に加熱し、20時間反応した。反応終了後、室温まで冷却し、エバポレーターを用いて濃縮した後、氷水に投入し水酸化ナトリウムで中性にした。分液ロートを用いてクロロホルム抽出を3回行い、水洗浄を2回行った後、硫酸ナトリウムを入れ水分を除去したものを濾過し、エバポレーターを用いて濃縮乾固させた。得られた固形物を石油エーテルで洗浄した後、真空乾燥させ、茶褐色粉体を得た。この茶褐色粉体のIRチャートを図28に示した。

<閉環反応>

500mlの3口フラスコに前記ヘキシル化反応生成物5.0g (5.8×10^{-3} mol)を入れ、p-トルエンスルホン酸一水和物6.6g (3.5×10^{-2} mol)を加え、更に、o-ジクロロベンゼン200mlを加えた。シリコンオイルバスを用いて160℃まで加熱攪拌し、20時間反応した。反応終了後、エバポレーターを用いて濃

縮乾固させた。得られた固形物を5℃に冷却したメチルアルコール、アセトン、石油エーテルで洗浄した後、真空乾燥させ褐色粉体を得た。この褐色粉体のIRチャートを図29に示した。

<精製>

ソックスレー装置を用いて上記閉環反応物1.0gを入れ、キシレン250mlを加え、シリコンオイルバスを用いて185℃まで加熱し、24時間抽出した。終了後、エバポレーターを用いて濃縮乾固させた。得られた固形物を石油エーテルで洗浄した後、真空乾燥させ茶色粉体を得た。

(実施例12)

<ベンジル化反応>

前記実施例1において製造されたのと同じ式(12)で示される構造を有する化合物10.0g (1.6×10^{-2} mol)を500mlの耐圧瓶に入れ、ベンジルブロミド($C_6H_5CH_2Br$)17.1g (7.6×10^{-2} mol)を加え、更に、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)200mlを加えた。シリコンオイルバスを用いて150℃に加熱し、20時間反応した。反応終了後、室温まで冷却し、エバポレーターを用いて濃縮した後、氷水に投入し水酸化ナトリウムで中性にした。分液ロートを用いてクロロホルム抽出を3回行い、水洗浄を2回行った後、硫酸ナトリウムを入れ水分を除去したものを濾過し、エバポレーターを用いて濃縮乾固させた。得られた固形物を石油エーテルで洗浄した後、真空乾燥させ、茶褐色粉体を得た。この茶褐色粉体のIRチャートを図30に示した。

<閉環反応>

500mlの3口フラスコにベンジル化反応生成物5.0g (6.9×10^{-3} mol)を入れ、p-トルエンスルホン酸一水和物5.2g (2.7×10^{-2} mol)を加え、更に、o-ジクロロベンゼン200mlを加えた。シリコンオイルバスを用いて160℃まで加熱攪拌し、20時間反応した。反応終了後、エバポレーターを用いて濃縮

乾固させた。得られた固形物を 5℃に冷却したメチルアルコール、アセトン、石油エーテルで洗浄した後、真空乾燥させ褐色粉体を得た。この褐色粉体の IR チャートを図 3 1 に示した。

(実施例 13)

<ジメチルベンジル化(キシル化)反応>

前記実施例 1 において製造されたのと同じ式 (12) で示される構造を有する化合物 10.0 g (1.6×10^{-2} mol) を 500 ml の耐圧瓶に入れ、2,4-ジメチルベンジルクロライド ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$) 15.8 g (1.0×10^{-1} mol) を加え、更に、N,N-ジメチルホルムアミド (DMF) 200 ml を加えた。シリコーンオイルバスを用いて 150℃に加熱し、20 時間反応した。反応終了後、室温まで冷却し、エバポレーターを用いて濃縮した後、氷水に投入し水酸化ナトリウムで中性にした。分液ロートを用いてクロロホルム抽出を 3 回行い、水洗浄を 2 回行った後、硫酸ナトリウムを入れ水分を除去したものを濾過し、エバポレーターを用いて濃縮乾固させた。得られた固形物を石油エーテルで洗浄した後、真空乾燥させ、茶褐色粉体を得た。この茶褐色粉体の IR チャートを図 3 2 に示した。

<開環反応>

500 ml の 3 ロフラスコに前記ジメチルベンジル化反応生成物 5.0 g (6.3×10^{-3} mol) を入れ、p-トルエンスルホン酸一水和物 6.0 g (3.2×10^{-2} mol) を加え、更に、o-ジクロロベンゼン 200 ml 加えた。シリコーンオイルバスを用いて 160℃まで加熱攪拌し、20 時間反応した。反応終了後、エバポレーターを用いて濃縮乾固させた。得られた固形物を 5℃に冷却したメチルアルコール、アセトン、石油エーテルで洗浄した後、真空乾燥させ褐色粉体を得た。この褐色粉体の IR チャートを図 3 3 に示した。

<精製>

ソックスレー装置を用いて上記開環反応物 1.0 g を入れ、キシレン 250 ml を

加え、シリコーンオイルバスを用いて185℃まで加熱し、24時間抽出した。終了後、エバポレーターを用いて濃縮乾固させた。得られた固形物を石油エーテルで洗浄した後、真空乾燥させ、茶色粉体を得た。

(実施例14)

<ナフチル化反応>

前記実施例1において製造されたのと同じ式(12)で示される構造を有する化合物5.0g (8.0×10^{-3} mol)を500mlの耐圧瓶に入れ、1-クロロメチルナフタレイン ($C_{10}H_7CH_2Cl$) 9.6g (5.4×10^{-2} mol)を加え、更に、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF) 200mlを加えた。シリコーンオイルバスを用いて150℃に加熱し、20時間反応した。反応終了後、室温まで冷却し、エバポレーターを用いて濃縮した後、氷水に投入し水酸化ナトリウムで中性にした。分液ロートを用いてクロロホルム抽出を3回行い、水洗浄を2回行った後、硫酸ナトリウムを入れ水分を除去したものを濾過し、エバポレーターを用いて濃縮乾固させた。得られた固形物を石油エーテルで洗浄した後、真空乾燥させ、茶褐色粉体を得た。この茶褐色粉体のIRチャートを図34に示した。

<開環反応>

500mlの3口フラスコにナフチル化反応生成物5.0g (6.0×10^{-3} mol)を入れ、p-トルエンスルホン酸一水和物6.9g (3.6×10^{-2} mol)を加え、更に、o-ジクロロベンゼン200mlを加えた。シリコーンオイルバスを用いて160℃まで加熱攪拌し、20時間反応した。反応終了後、エバポレーターを用いて濃縮乾固させた。得られた固形物を5℃に冷却したメチルアルコール、アセトン、石油エーテルで洗浄した後、真空乾燥させ、褐色粉体を得た。この褐色粉体のIRチャートを図35に示した。

<精製>

ソックスレー装置を用いて上記開環反応物1.0gを入れ、キシレン250mlを

加え、シリコンオイルバスを用いて185℃まで加熱し、24時間抽出した。終了後、エバポレーターを用いて濃縮乾固させた。得られた固形物を石油エーテルで洗浄した後、真空乾燥させ、茶褐色粉体を得た。

(実施例15)

<アントラセン化反応>

前記実施例1において製造されたのと同じ式(12)で示される構造を有する化合物5.0g (8.0×10^{-3} mol)を500mlの耐圧瓶に入れ、9-クロロメチルアントラセン ($C_{14}H_7CH_2Cl$) 8.6g (5.4×10^{-2} mol)を加え、更に、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF) 200mlを加えた。シリコンオイルバスを用いて150℃に加熱し、20時間反応した。反応終了後、室温まで冷却し、エバポレーターを用いて濃縮した後、氷水に投入し水酸化ナトリウムで中性にした。分液ロートを用いてクロロホルム抽出を3回行い、水洗浄を2回行った後、硫酸ナトリウムを入れ水分を除去したものを濾過し、エバポレーターを用いて濃縮乾固させた。得られた固形物を石油エーテルで洗浄した後、真空乾燥させ、茶褐色粉体を得た。この茶褐色粉体のIRチャートを図36に示した。

<閉環反応>

500mlの3口フラスコにアントラセン化反応生成物5.0g (5.3×10^{-3} mol)を入れ、p-トルエンスルホン酸一水和物5.1g (2.6×10^{-2} mol)を加え、更に、o-ジクロロベンゼン200ml加えた。シリコンオイルバスを用いて160℃まで加熱攪拌し、20時間反応した。反応終了後、エバポレーターを用いて濃縮乾固させた。得られた固形物を5℃に冷却したメチルアルコール、アセトン、石油エーテルで洗浄した後、真空乾燥させ褐色粉体を得た。この褐色粉体のIRチャートを図37に示した。

<精製>

ソックスレー装置を用いて上記閉環反応物1.0gを入れ、キシレン250mlを

加え、シリコーンオイルバスを用いて185℃まで加熱し、24時間抽出した。終了後、エバポレーターを用いて濃縮乾固させた。得られた固形物を石油エーテルで洗浄した後、真空乾燥させ、茶色粉体を得た。

(実施例16)

<1置換メチルベンジル化反応>

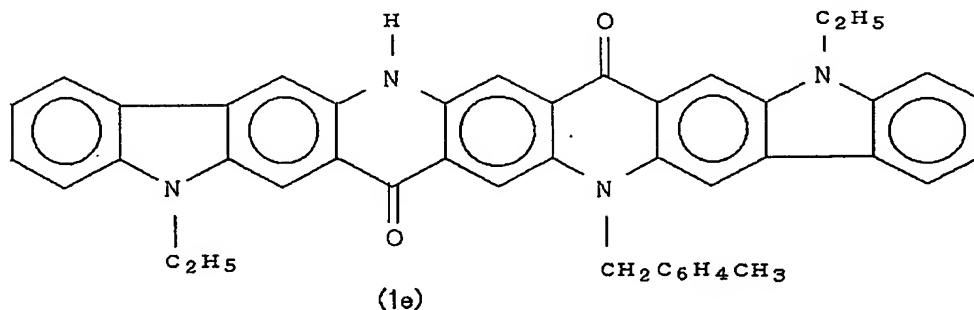
前記実施例1において製造されたのと同じ式(12)で示される構造を有する化合物10.0g (1.6×10^{-2} mol)を1000mlの耐圧瓶に入れ、等モルの α -クロロ-p-キシレン 2.3g (1.6×10^{-3} mol)を更に加え、次いでN,N-ジメチルホルムアミド(DMF) 500mlを加えた。シリコーンオイルバスを用いて耐圧瓶内を150℃に加熱し、20時間反応させた。反応終了後、室温にまで冷却し、エバポレータを用いて濃縮した後に、氷水に投入し、更に水酸化ナトリウムで中性にした。分液ロートを用いてクロロホルム抽出を3回行い、水洗浄を2回行った。次いで、硫酸ナトリウムを入れて水分を除去し、濾過し、エバポレータを用いて濃縮乾固させた。得られた固形物を石油エーテルで洗浄した後に、真空乾燥して青褐色粉体を得た。この青褐色粉体のIRチャートを図38に、NMRチャートを図39に示した。

<閉環反応>

500mlの三口フラスコに、前記青褐色粉体5.0g (7.0×10^{-3} mol)を入れ、p-トルエンスルホン酸一水和物8.0g (4.2×10^{-2} mol)を加え、更にo-ジクロロベンゼン200mlを加えた。シリコーンオイルバスで160℃にまで加熱攪拌し、20時間反応させた。反応終了後、エバポレータを用いて濃縮乾固した。得られた固形物を5℃に冷却したメチルアルコール、アセトン及び石油エーテルで洗浄した後に、真空乾燥させて褐色固体を得た。

ソクスレー抽出装置を用いて前記褐色固体1.0gをキシレン250mlで24時間かけて抽出した。抽出終了後にエバポレータを用いて濃縮乾固し、得られた固形物

を石油エーテルで洗浄し、真空乾燥し、茶色粉体を得た。この茶色粉体のIRチャートを図40に、NMRチャートを図41に示した。この褐色固体は式(1e)で示す構造を有する化合物であった。



<発光特性>

混合キシレンに前記白色発光化合物(1e)を10mg/Lの濃度になるように溶解して試料液を調製した。この試料液を、島津製作所製のF-4500型分光蛍光光度計に装填して、以下の条件にて蛍光スペクトルを測定した。得られた蛍光スペクトルを図42に示した。

測定条件

測定モード	波長スキャン
励起波長	365nm
蛍光開始波長	400nm
蛍光終了波長	700nm
スキャンスピード	1200nm/分
励起側スリット	5.0nm
蛍光側スリット	5.0nm
ホトマル電圧	700V

図42から判るように、この実施例で得られた白色発光化合物は、400～700

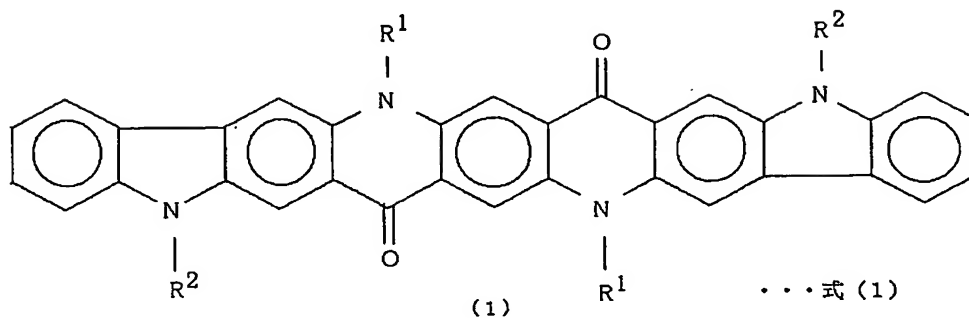
nmの領域に蛍光発光が見られ全領域をカバーしている。

産業上の利用可能性

この発明によると、単一物質でありながら400～700nmの可視部発光領域を有し、輝度が2,000Cd/m²以上であるところの、白色発光可能な単一の白色発光化合物を提供することができ、この白色発光化合物を利用した白色発光照明装置および有機EL素子を提供することができ、この白色発光照明装置をディスプレイ、照明装置等とすることにより白色に発光し、照明させることができる。また、夜間広告装置、道路標識装置等にも十分に使用されることができる。

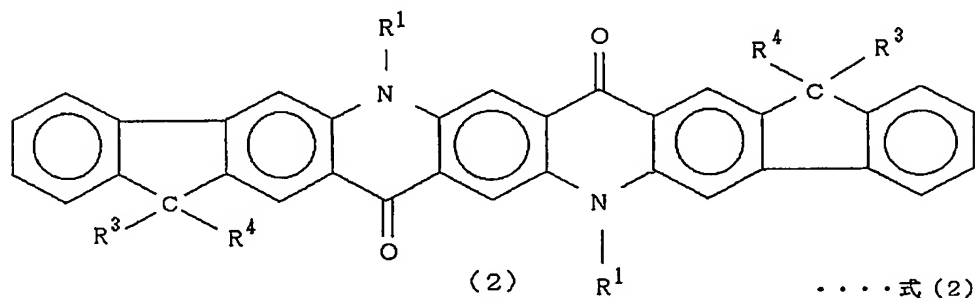
請求の範囲

1. 式(1)で示される白色発光化合物。



(但し、 R^1 は、水素原子、アルキル基、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよいアリールアルキル基を示し、2個の R^1 は同一であっても相違していても良い。 R^2 は、水素原子、アルキル基、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよいアリールアルキル基を示し、2個の R^2 は同一であっても相違していても良い。 R^1 及び R^2 は同一であっても相違していても良い。)

2. 式(2)で示される白色発光化合物。



(但し、 R^1 は、水素原子、アルキル基、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよいアリールアルキル基を示し、2個の R^1 は同一であっても

相違していても良い。 R^3 及び R^4 は、水素原子、アルキル基、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよいアリールアルキル基である。 R^1 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ同一の基であっても相違する基であっても良い。また、2個の R^3 は同一であっても相違していても良く、また、2個の R^4 は同一であっても相違していても良い。)

3. 電極を形成した基板の上に、発光材料を含有する発光層を備えて成る白色発光照明装置であって、前記発光材料が前記式(1)で示される白色発光化合物及び前記式(2)で示される白色発光化合物よりなる群から選択される少なくとも一種の白色発光化合物であることを特徴とする単一化合物による白色発光照明装置。

4. 前記単一化合物による白色発光照明装置は、前記基板と、前記基板の上に設けられたところの、前記式(1)で示される白色発光化合物及び前記式(2)で示される白色発光化合物よりなる群から選択される少なくとも一種の白色発光化合物を含有する発光層とを有する一層型有機EL素子である前記請求項3に記載の単一化合物による白色発光照明装置。

5. 前記白色発光照明装置は、前記透明基板に、ホール輸送層、前記基板の上に設けられたところの、前記式(1)で示される白色発光化合物及び前記式(2)で示される白色発光化合物よりなる群から選択される少なくとも一種の白色発光化合物を含有する発光層、及び電子輸送層を積層してなる多層型有機EL素子である前記請求項3に記載の単一化合物による白色発光照明装置。

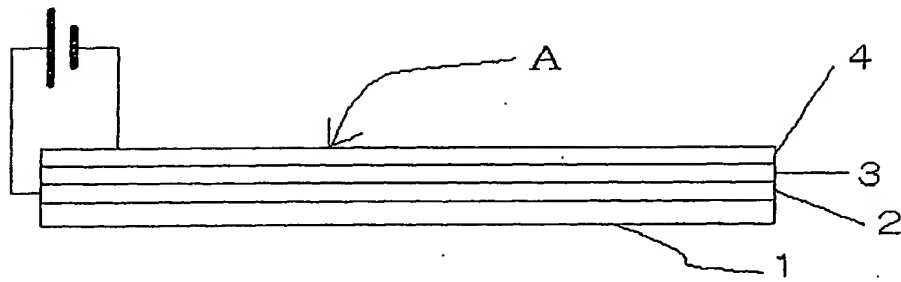
6. 前記発光層は、前記白色発光化合物を高分子中に分散してなる層である前記請求項3～5のいずれか1項に記載の単一化合物による白色発光照明装置。

7. 前記発光層は、前記白色発光化合物を前記基板の上に蒸着してなる層である前記請求項3～5のいずれか1項に記載の単一化合物による白色発光照明装置。

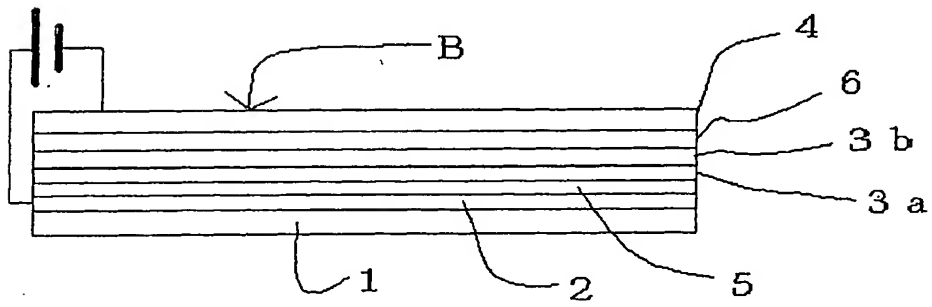
8. 前記白色発光照明装置が面状発光照明装置又は管状発光照明装置である前記請求項3～7のいずれか1項に記載の単一化合物による白色発光照明装置。

9. 電極を形成した基板上に、発光材料を含有する発光層を備えて成る白色発光有機EL素子であって、前記発光材料が式(1)で示される白色発光化合物及び式(2)で示される白色発光化合物よりなる群から選択される少なくとも一種の白色発光化合物であることを特徴とする単一化合物による白色発光有機EL素子。

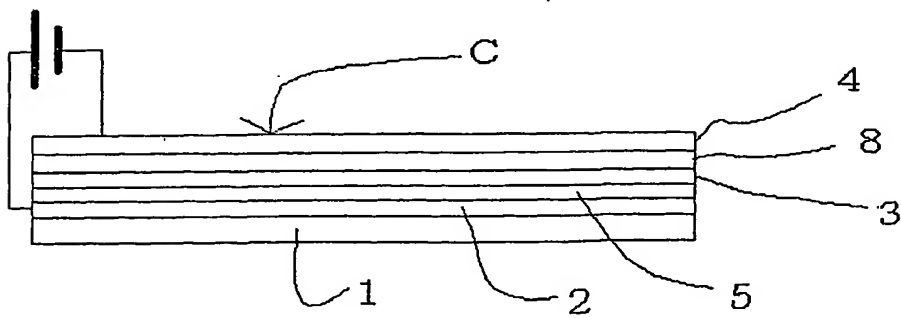
【図 1】



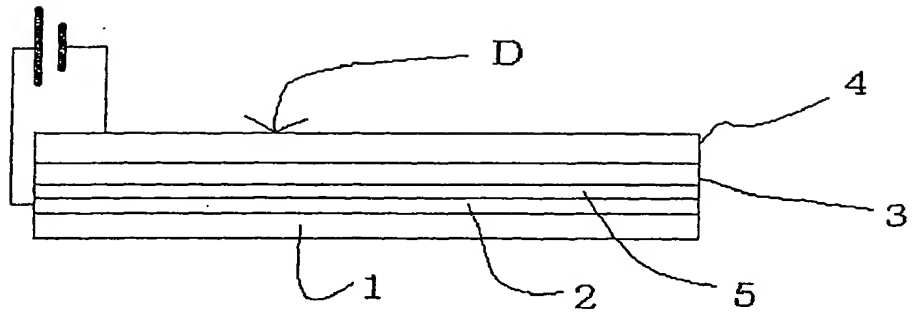
【図 2】



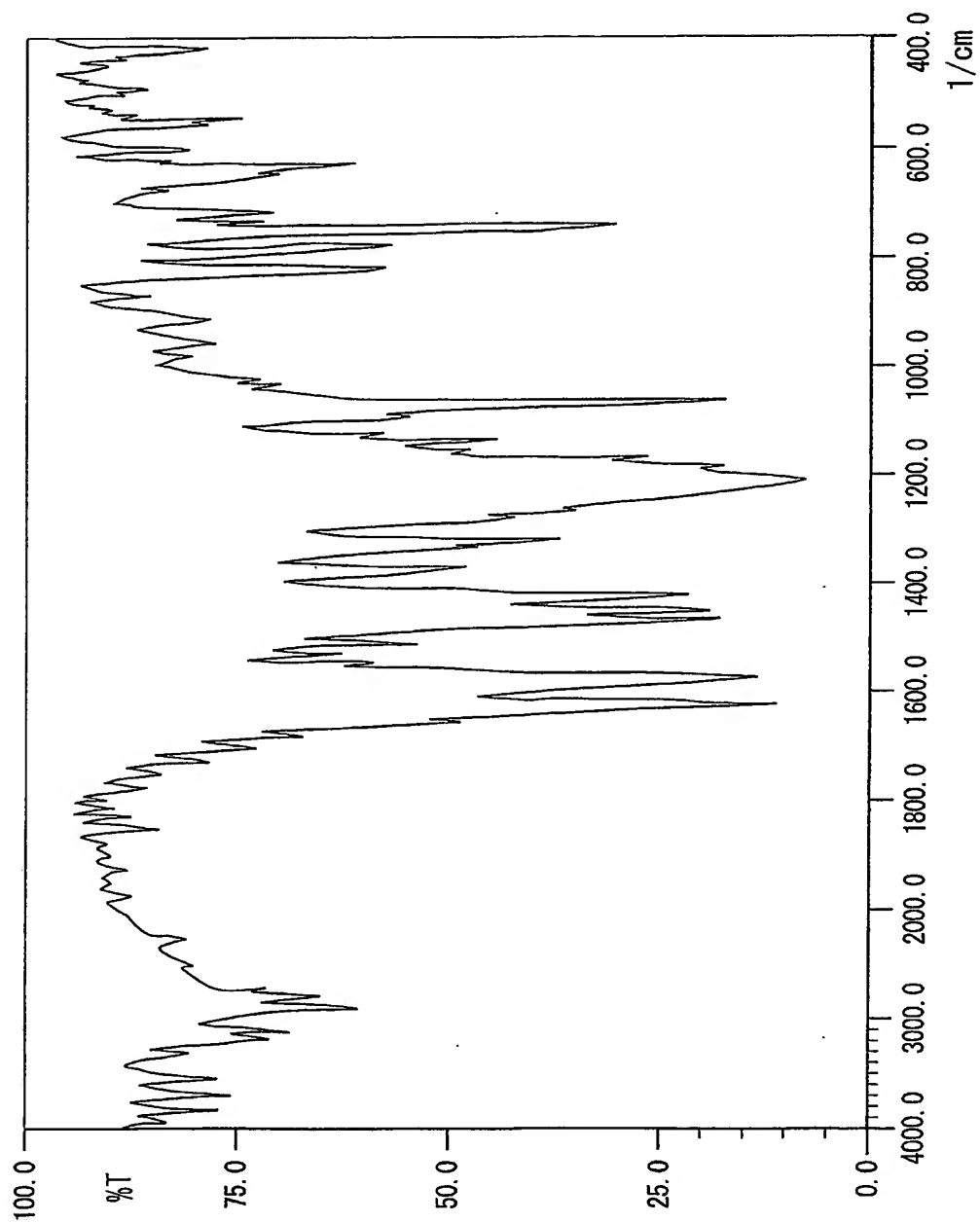
【図 3】



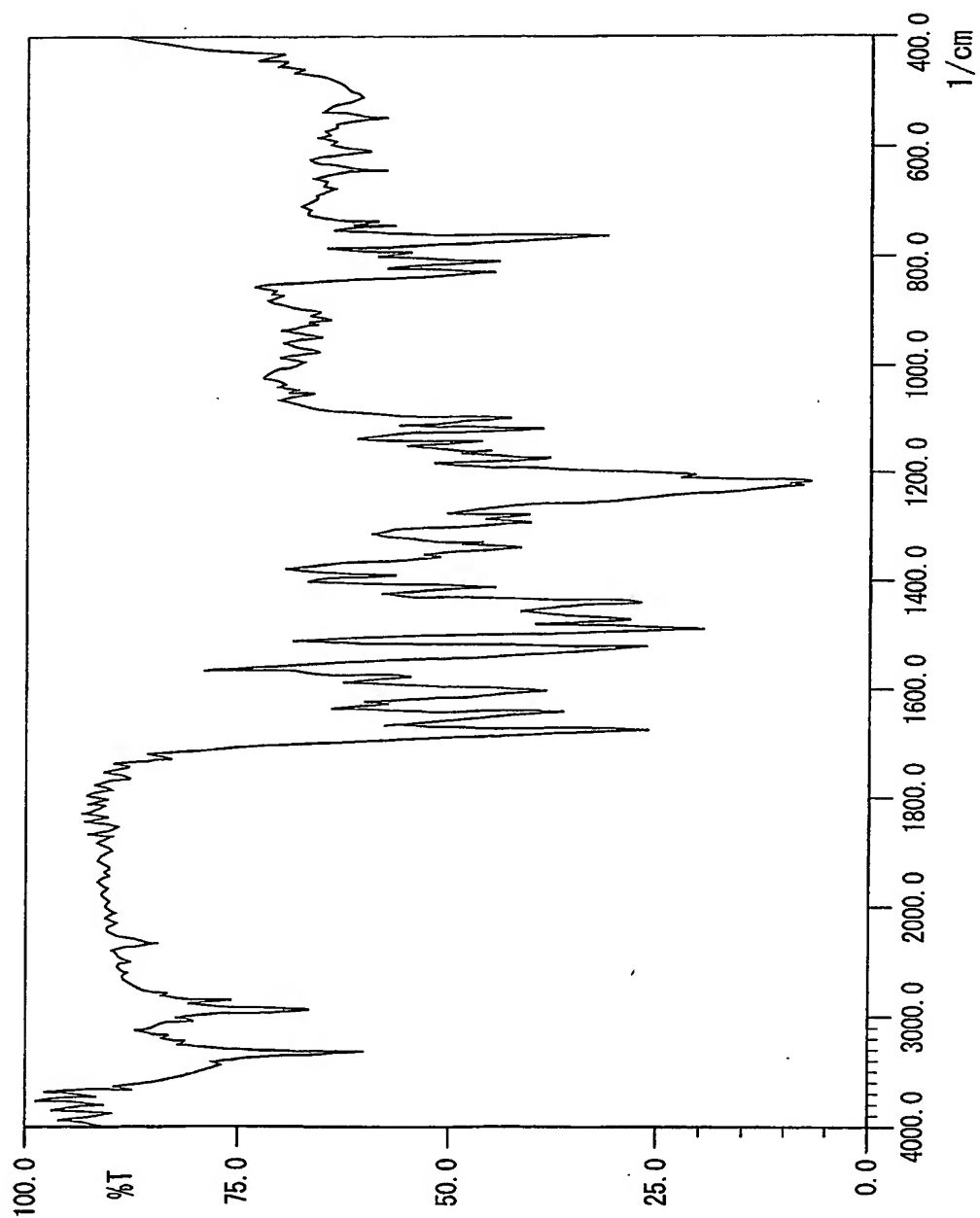
【図 4】



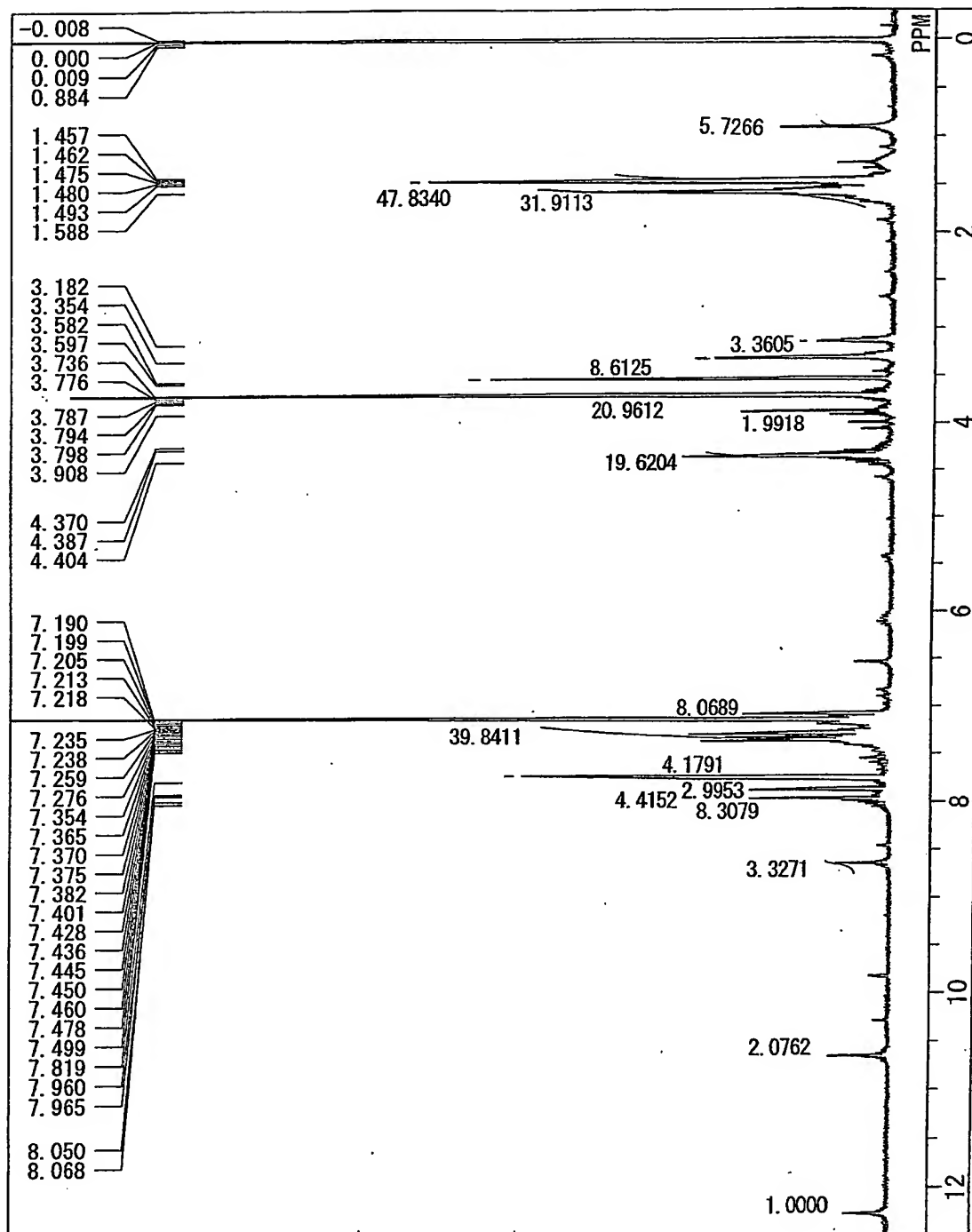
【図 5】



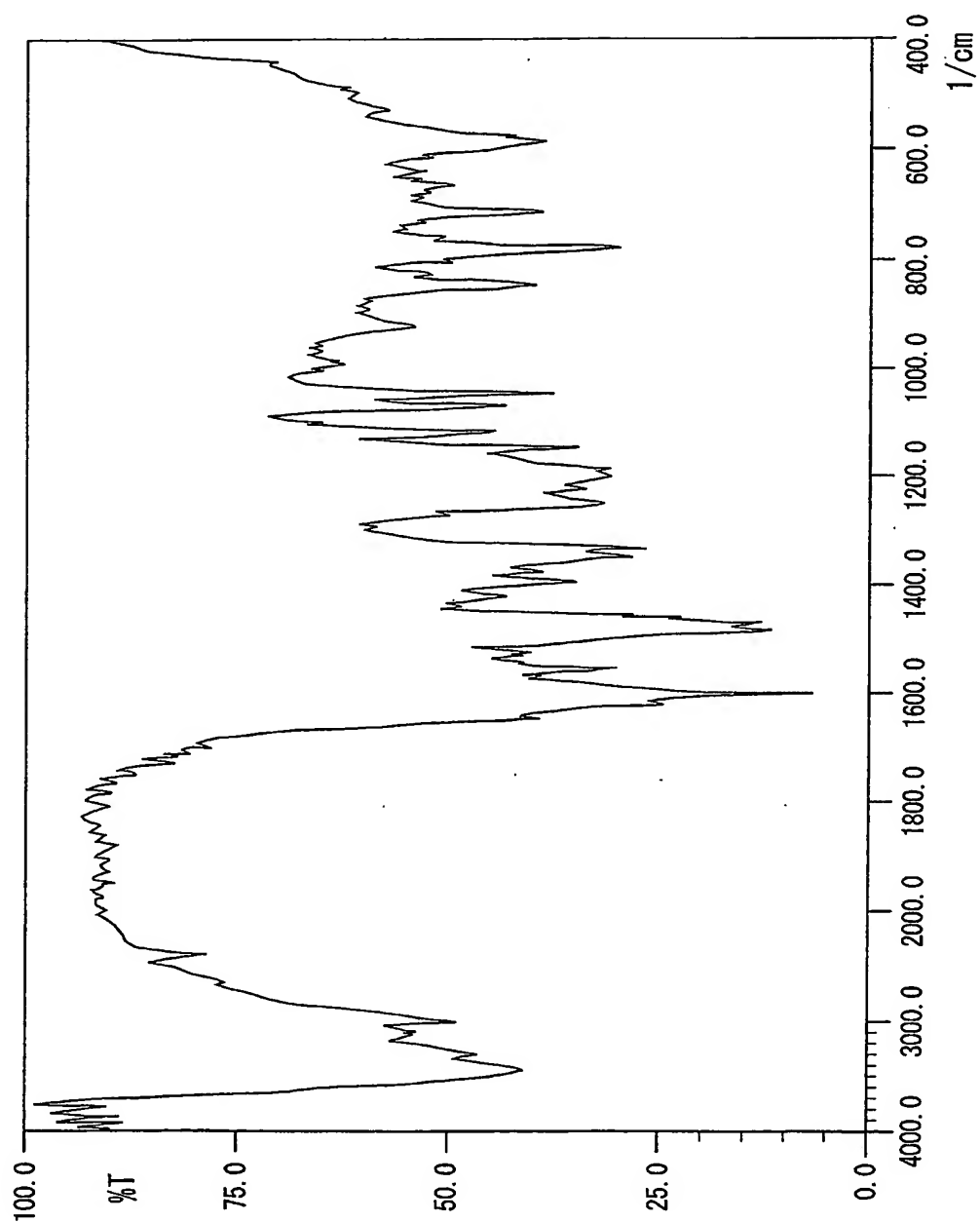
【図6】



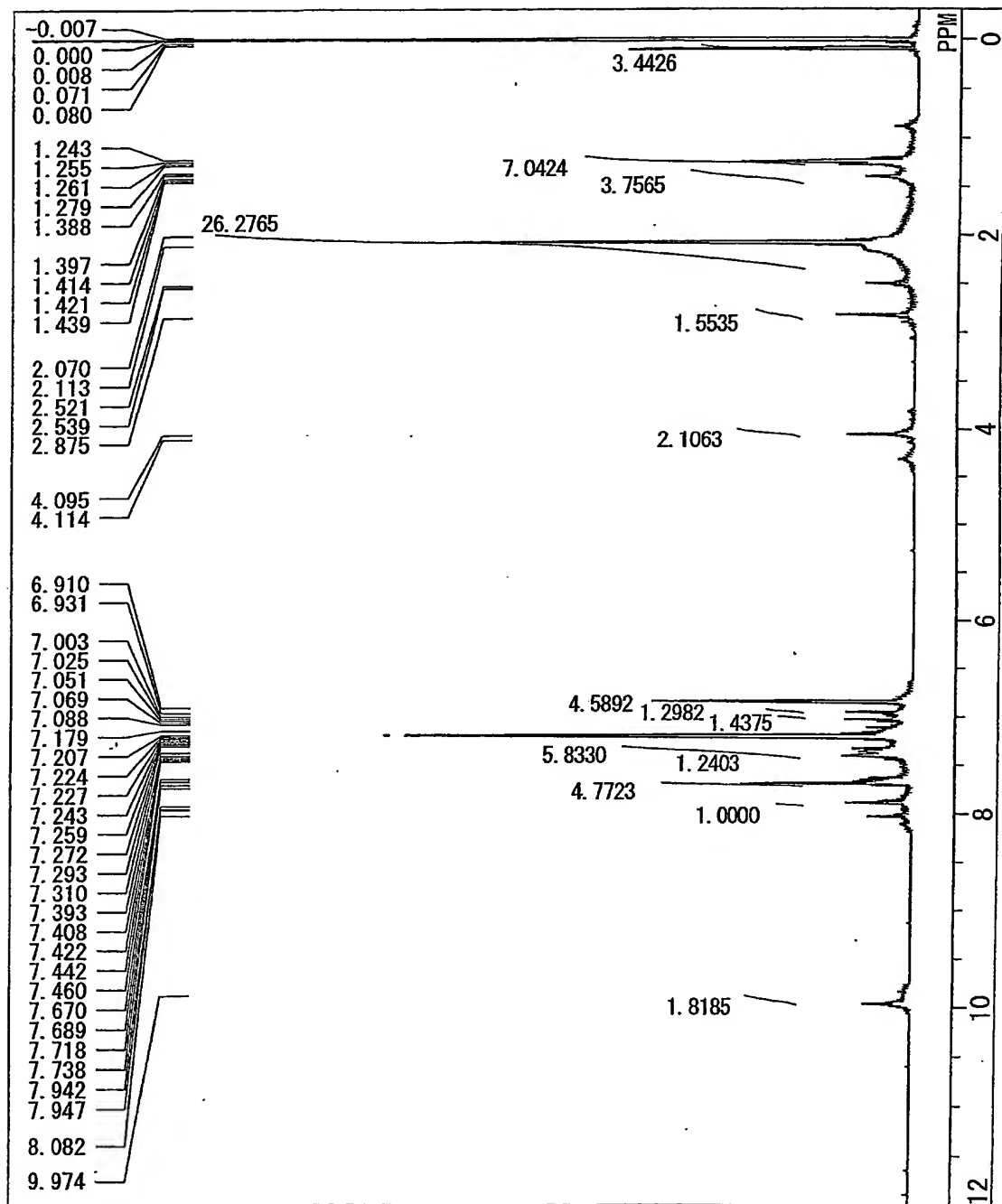
【図 7】



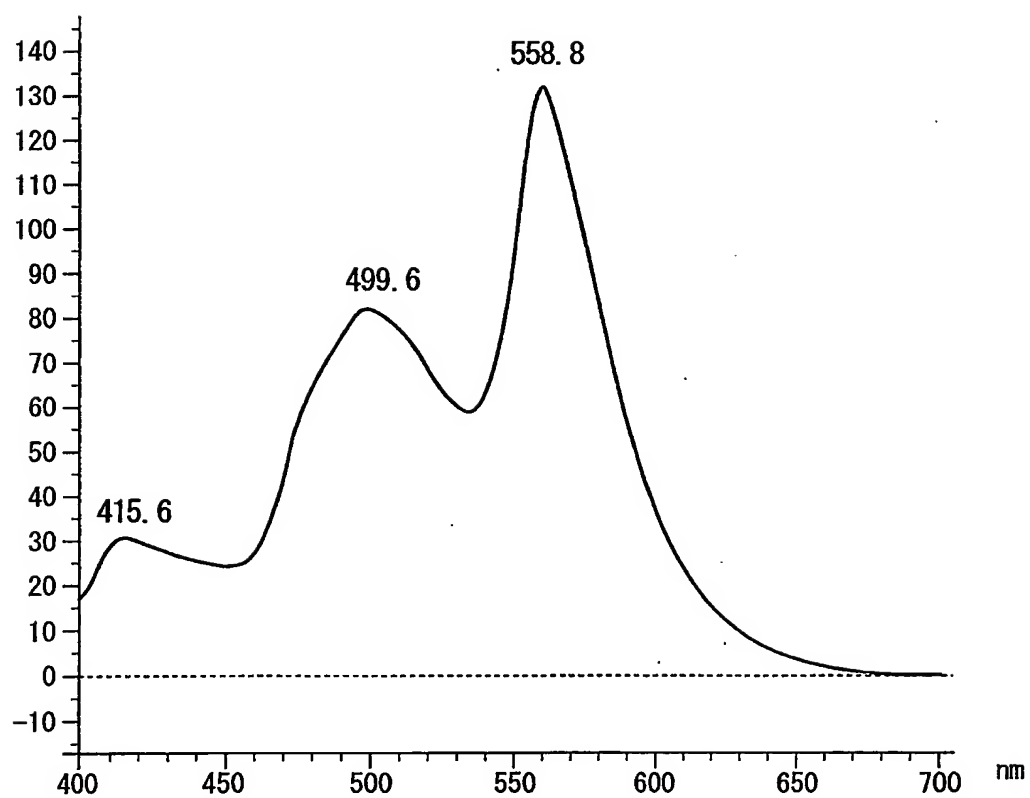
【図 8】



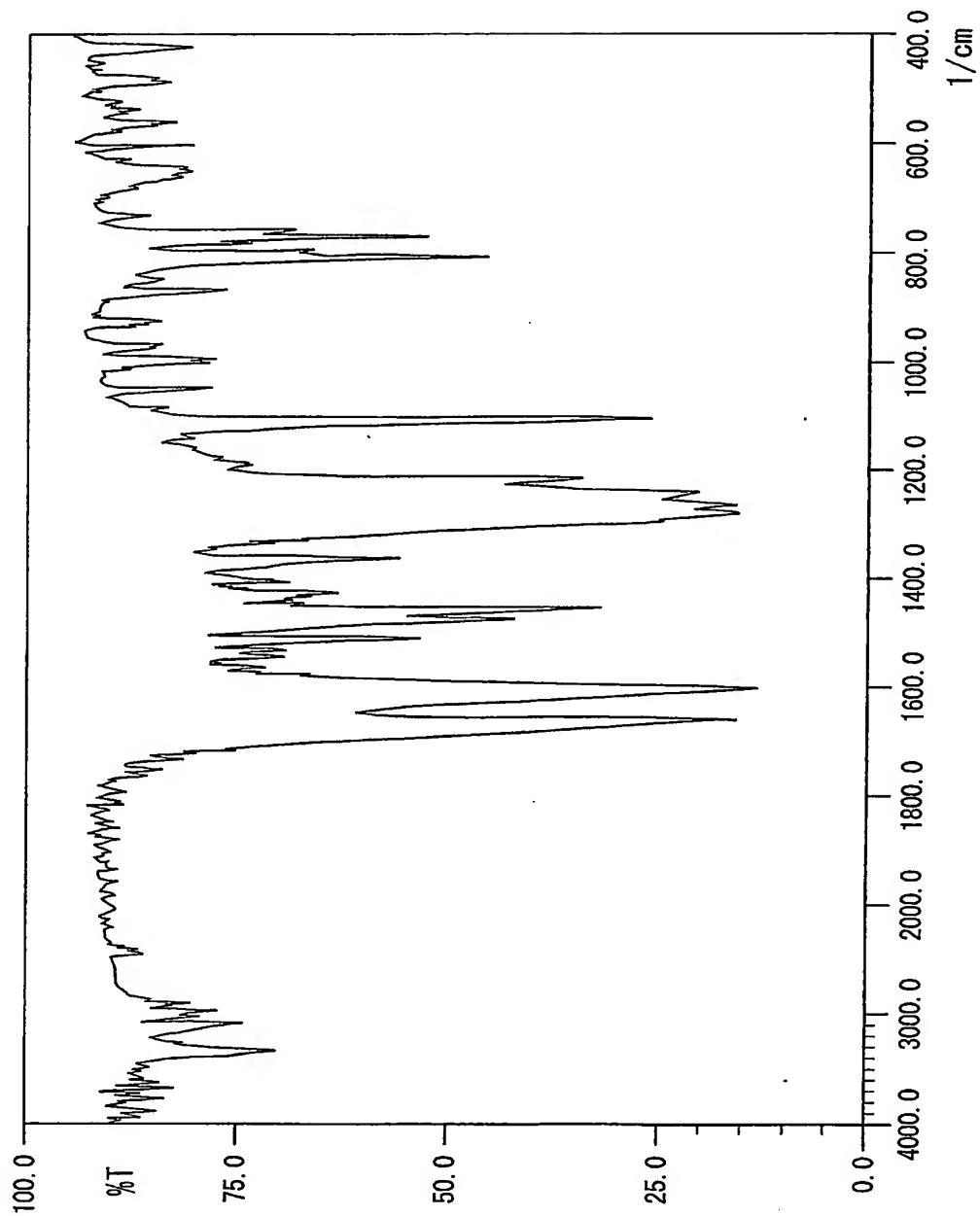
【図 9】



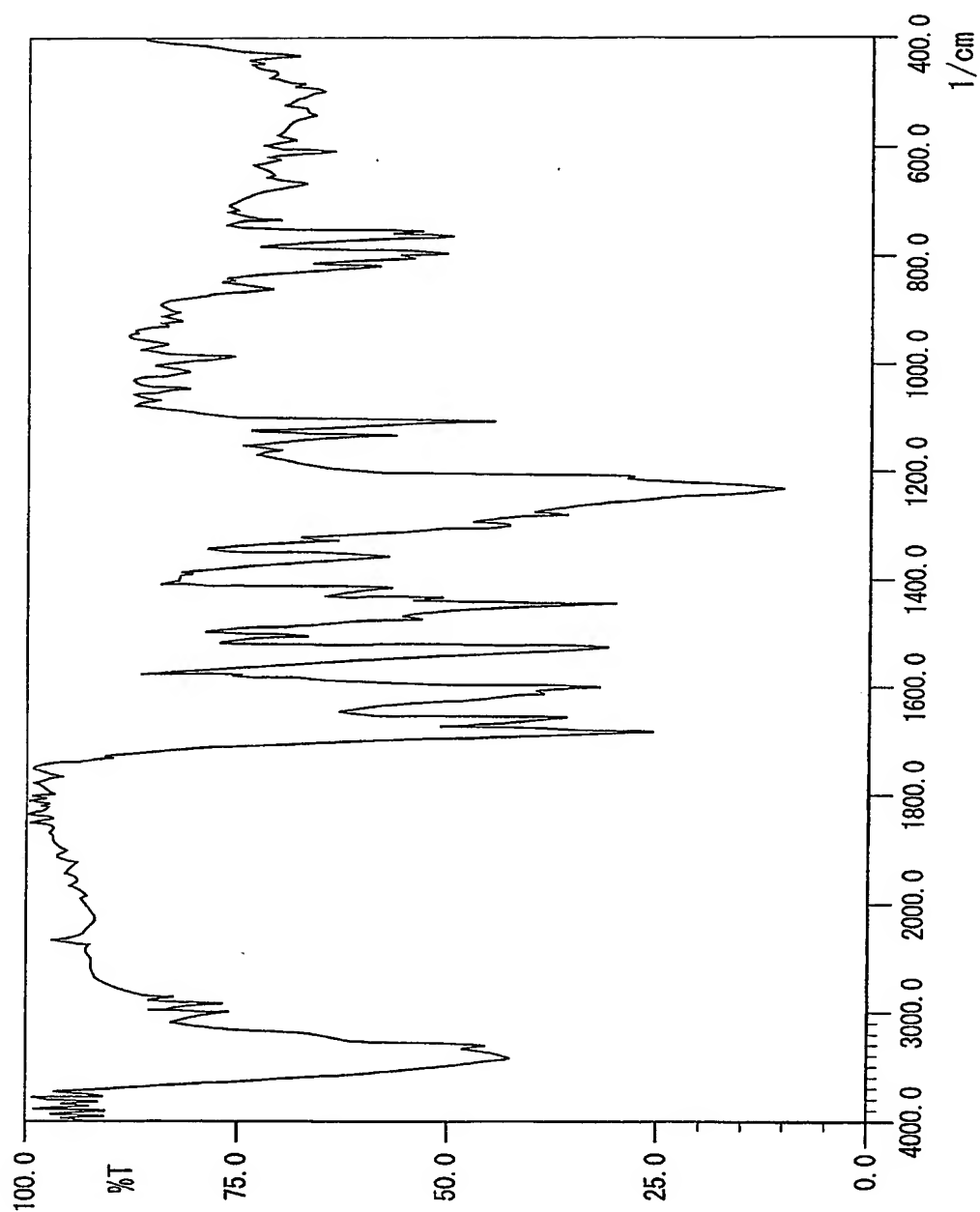
【図 10】



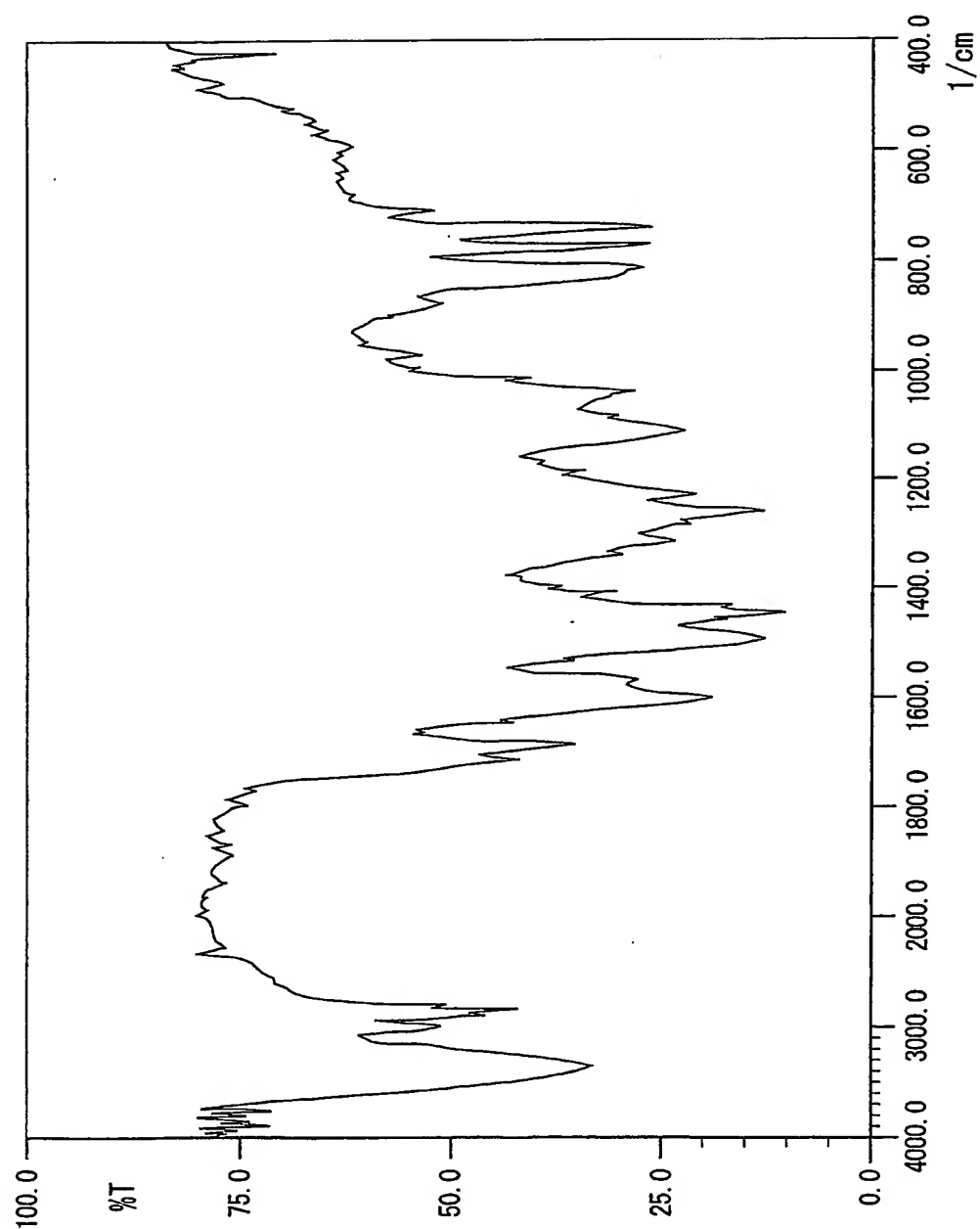
【図 1 1】



【図 1 2】

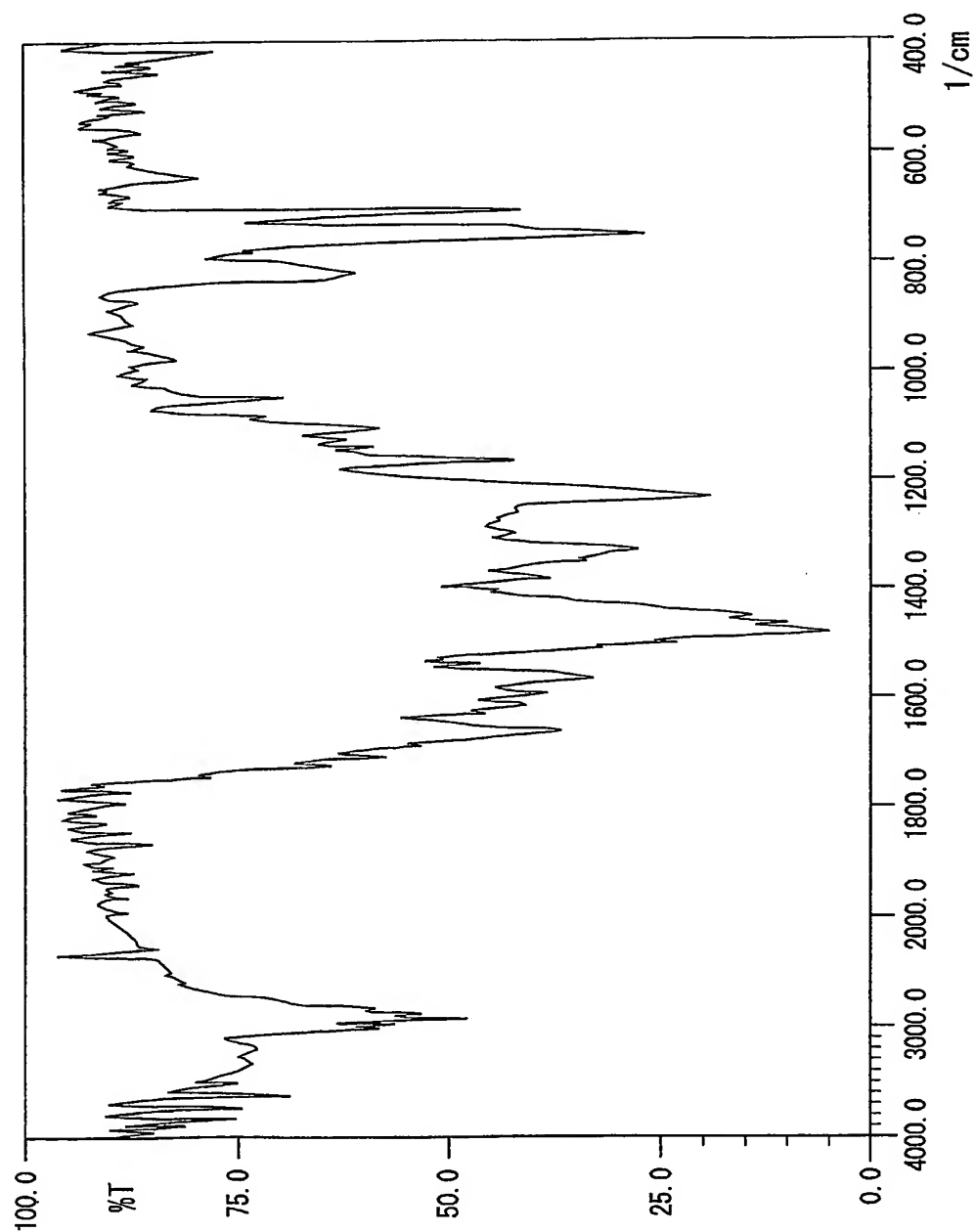


【図 1 3】

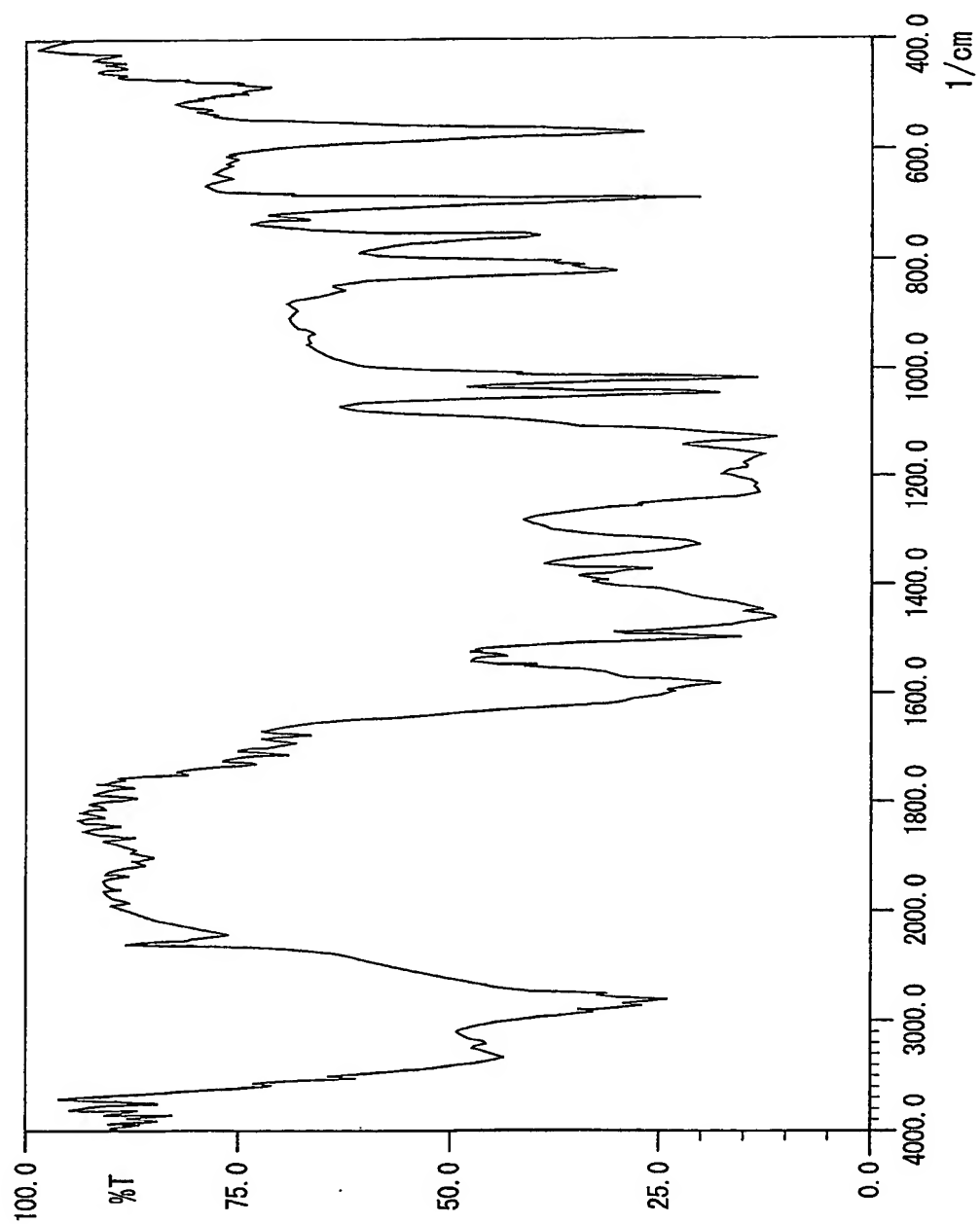


差替え用紙（規則26）

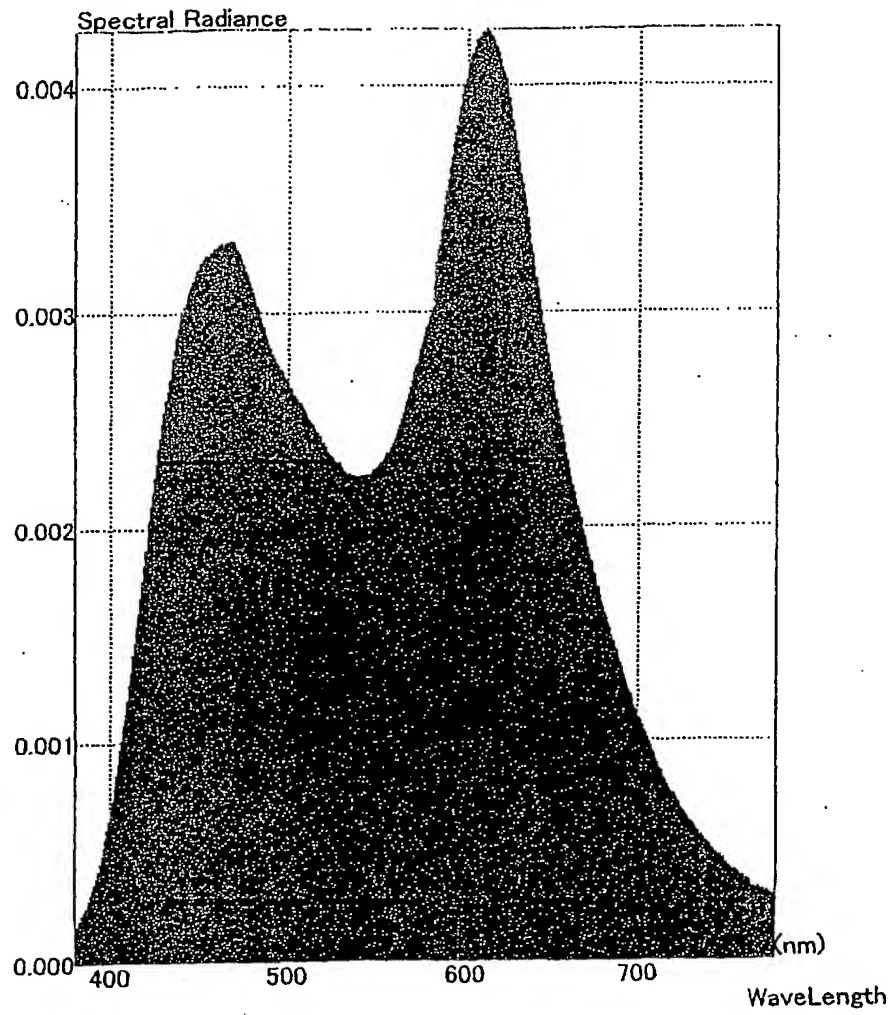
【図 1 4】



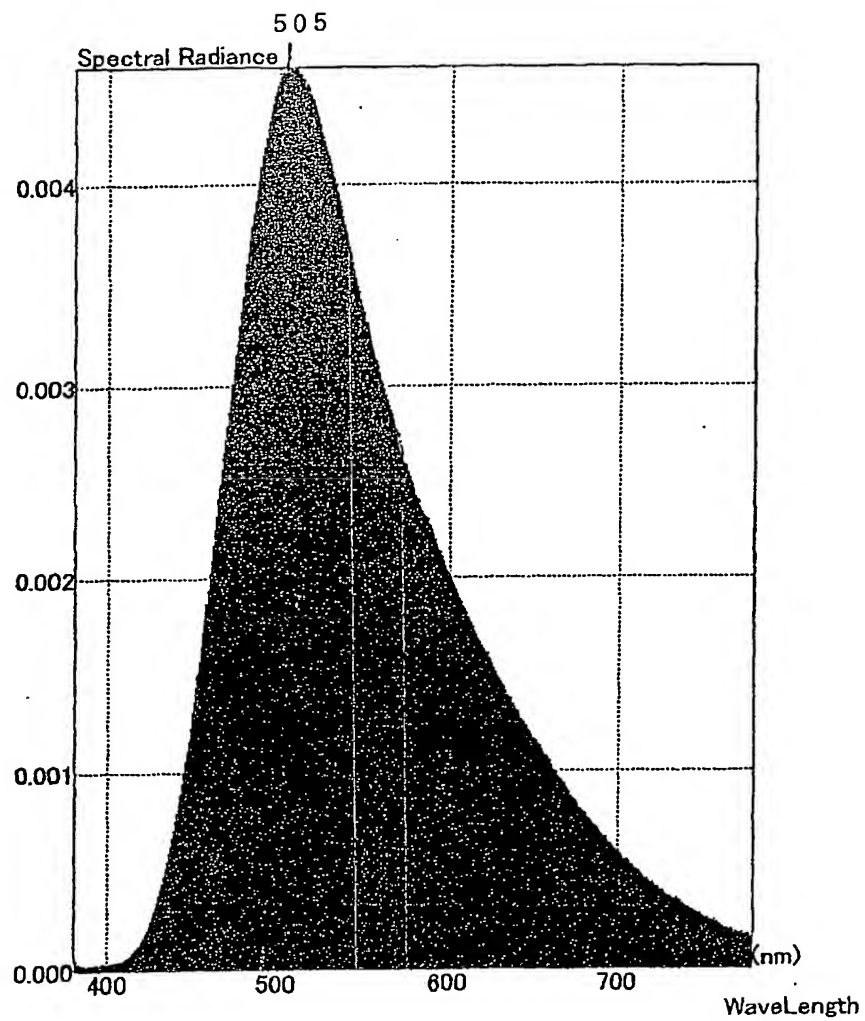
【図 15】



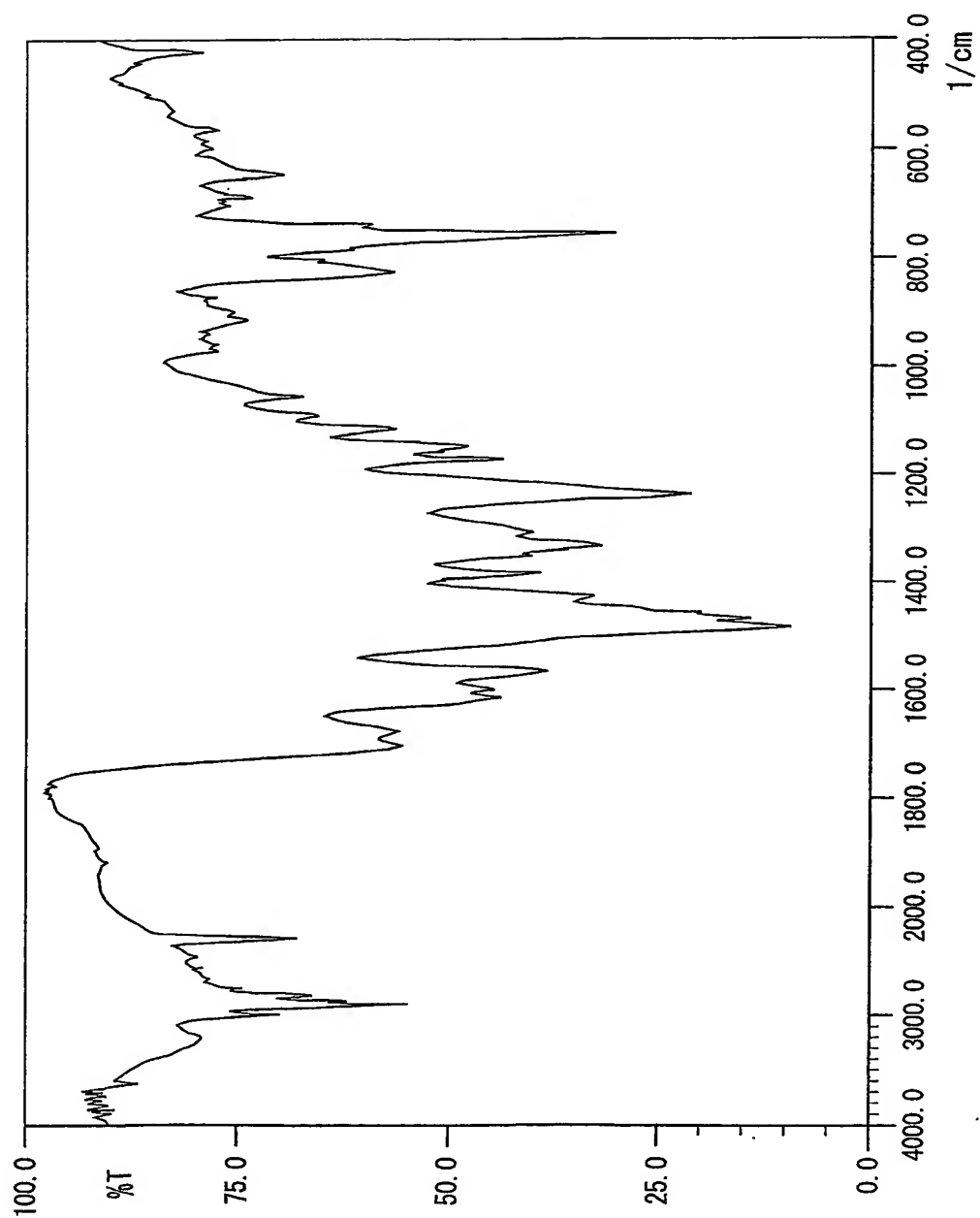
【図 16】



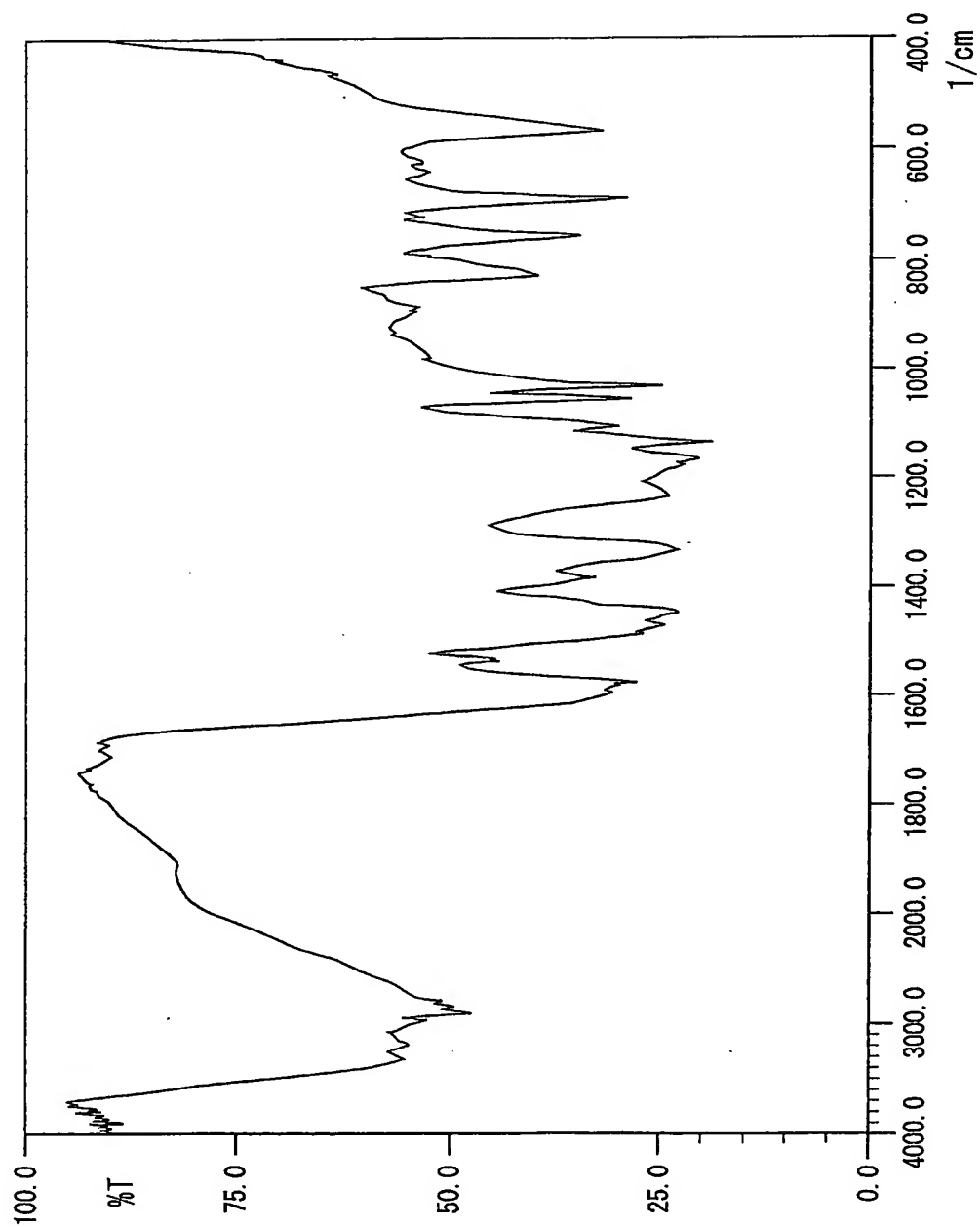
【図 17】



【図 18】

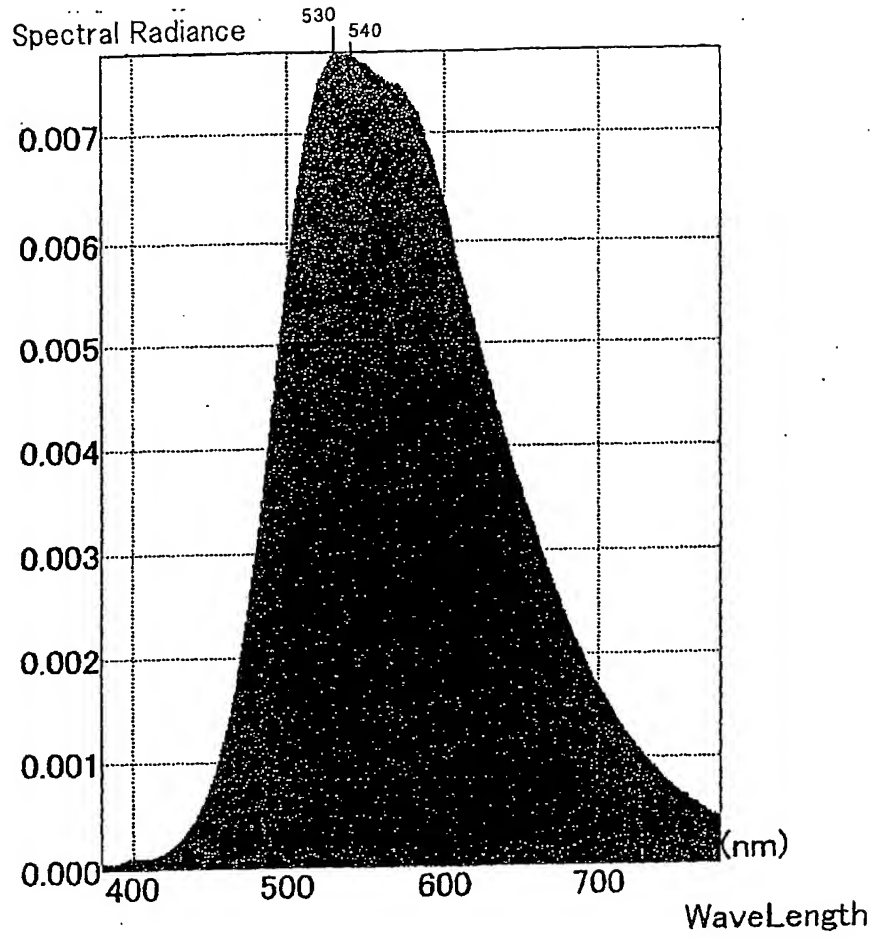


【図 19】

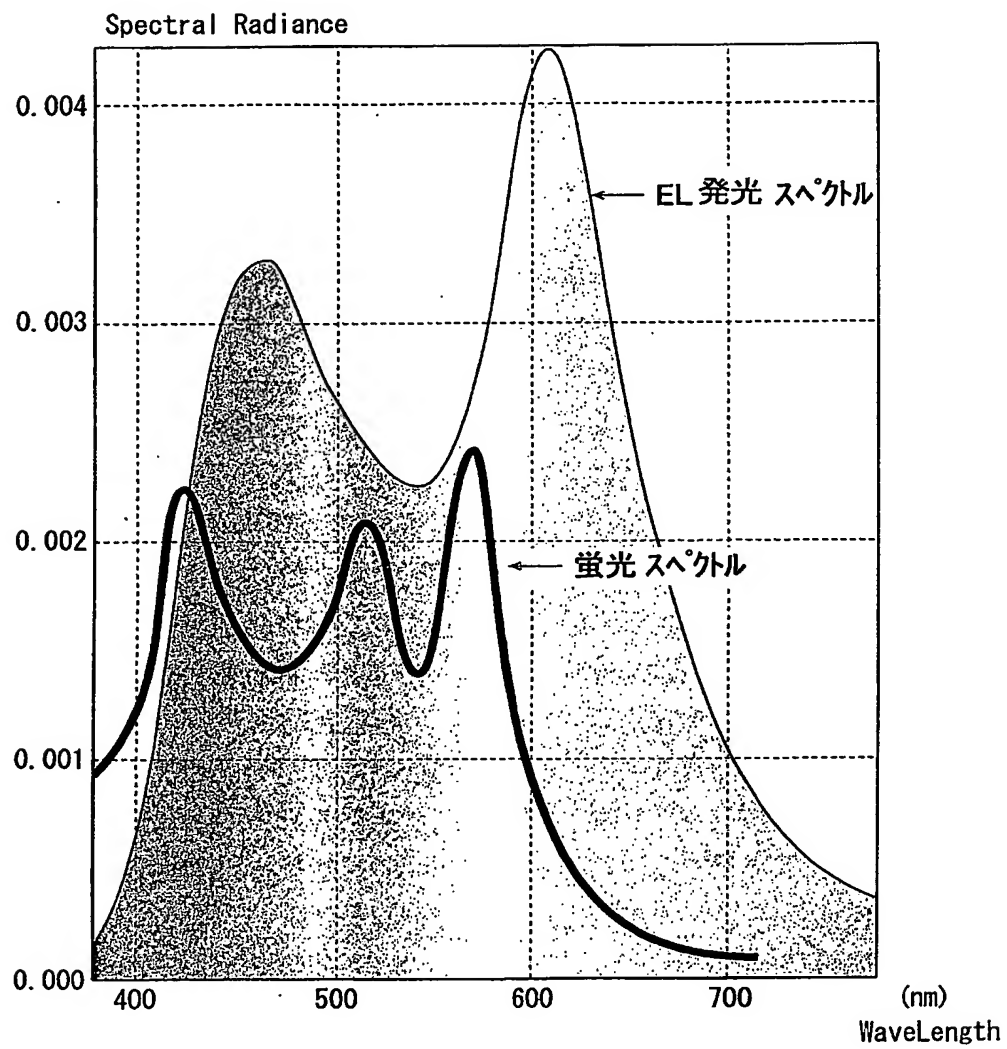


差替え用紙 (規則26)

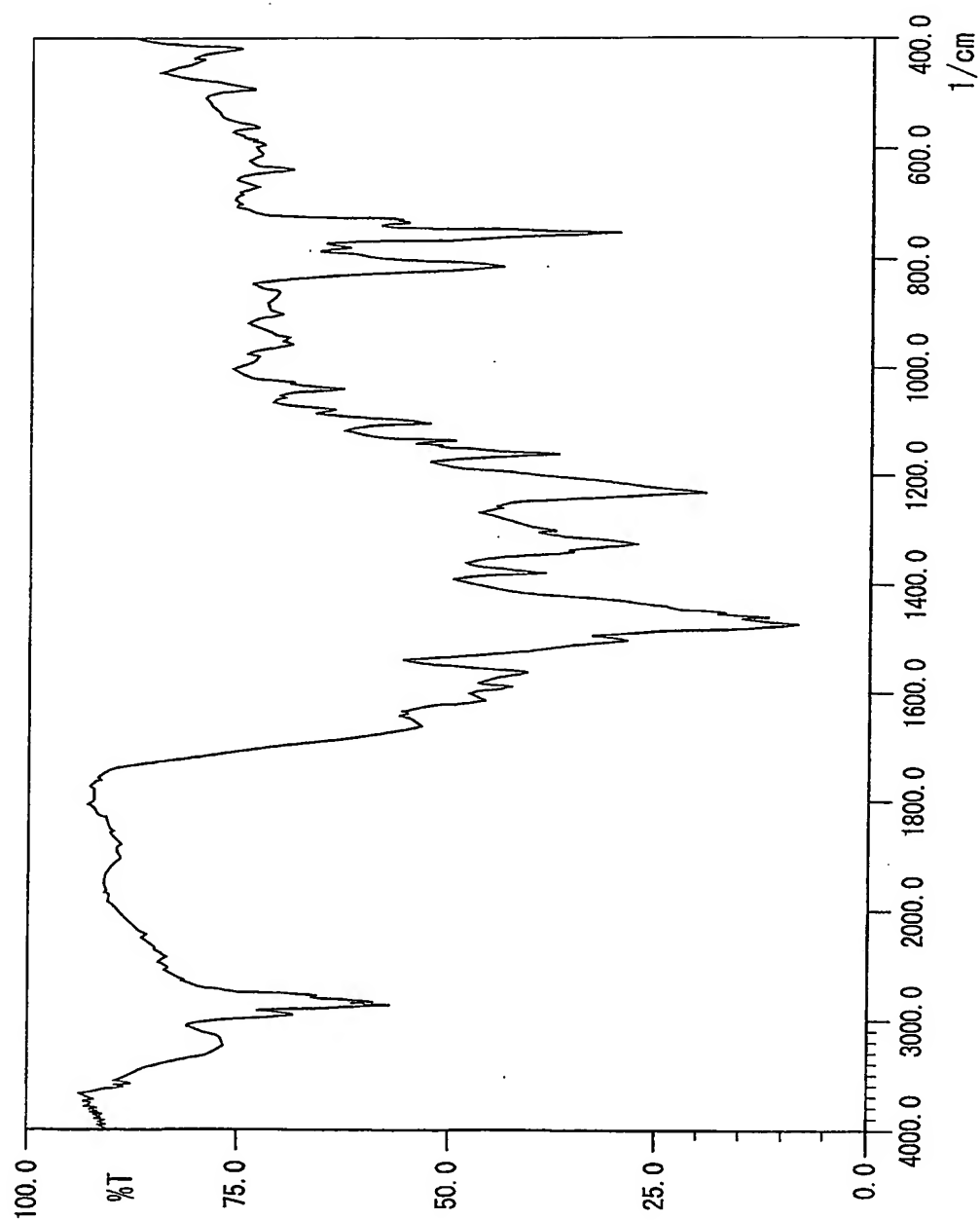
【図 20】



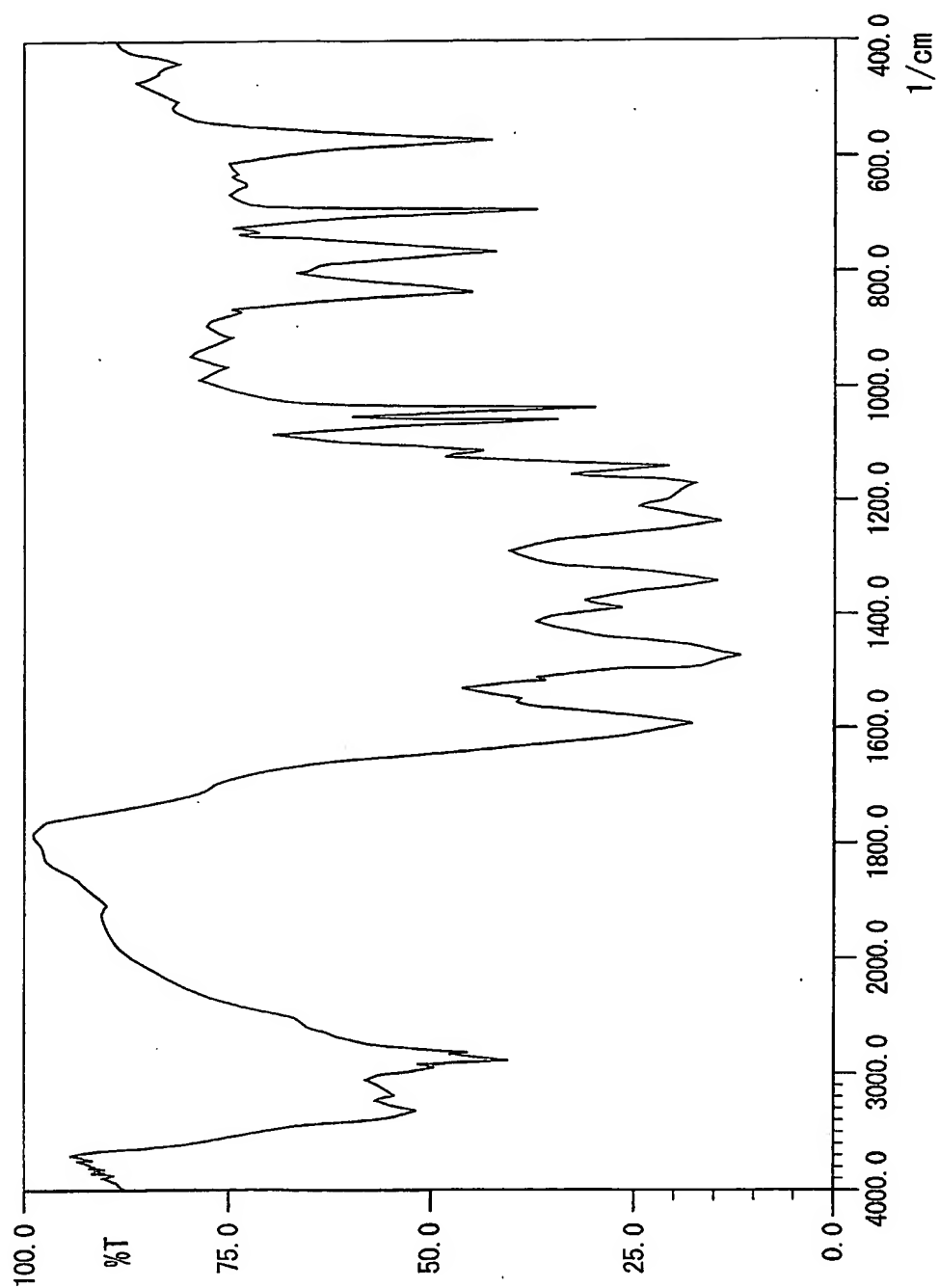
【図 2 1】



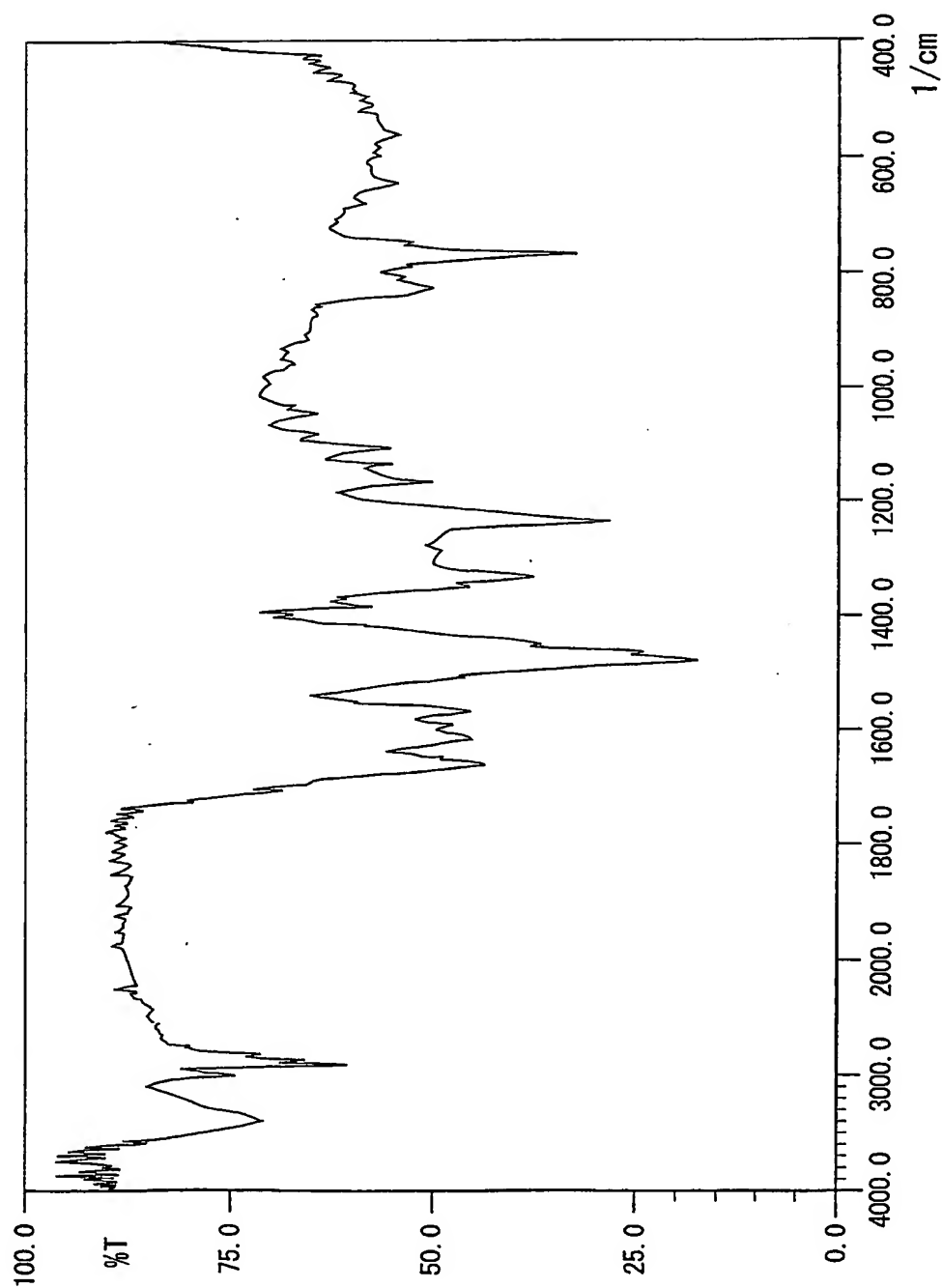
【図 2 2】



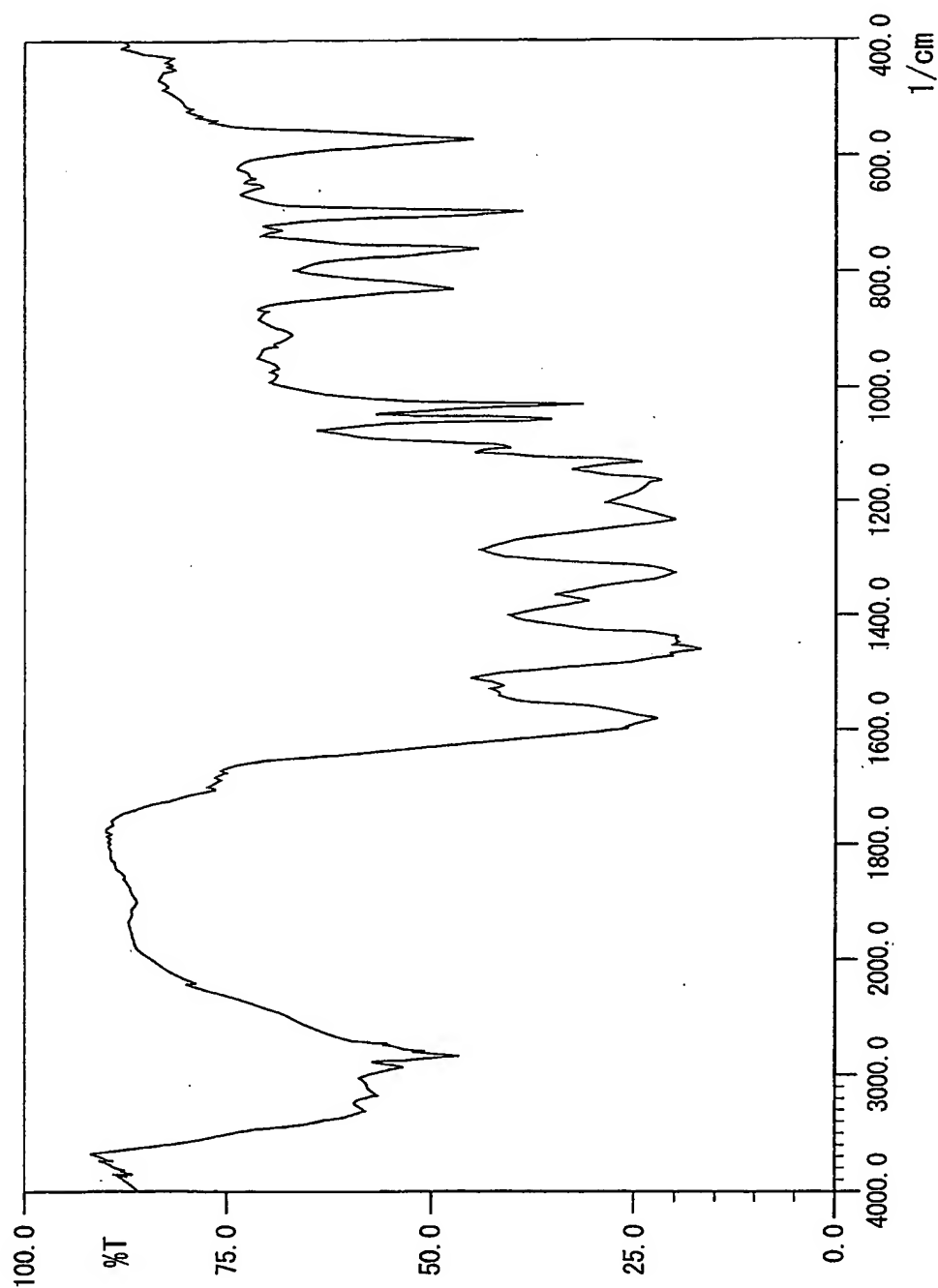
【図 23】



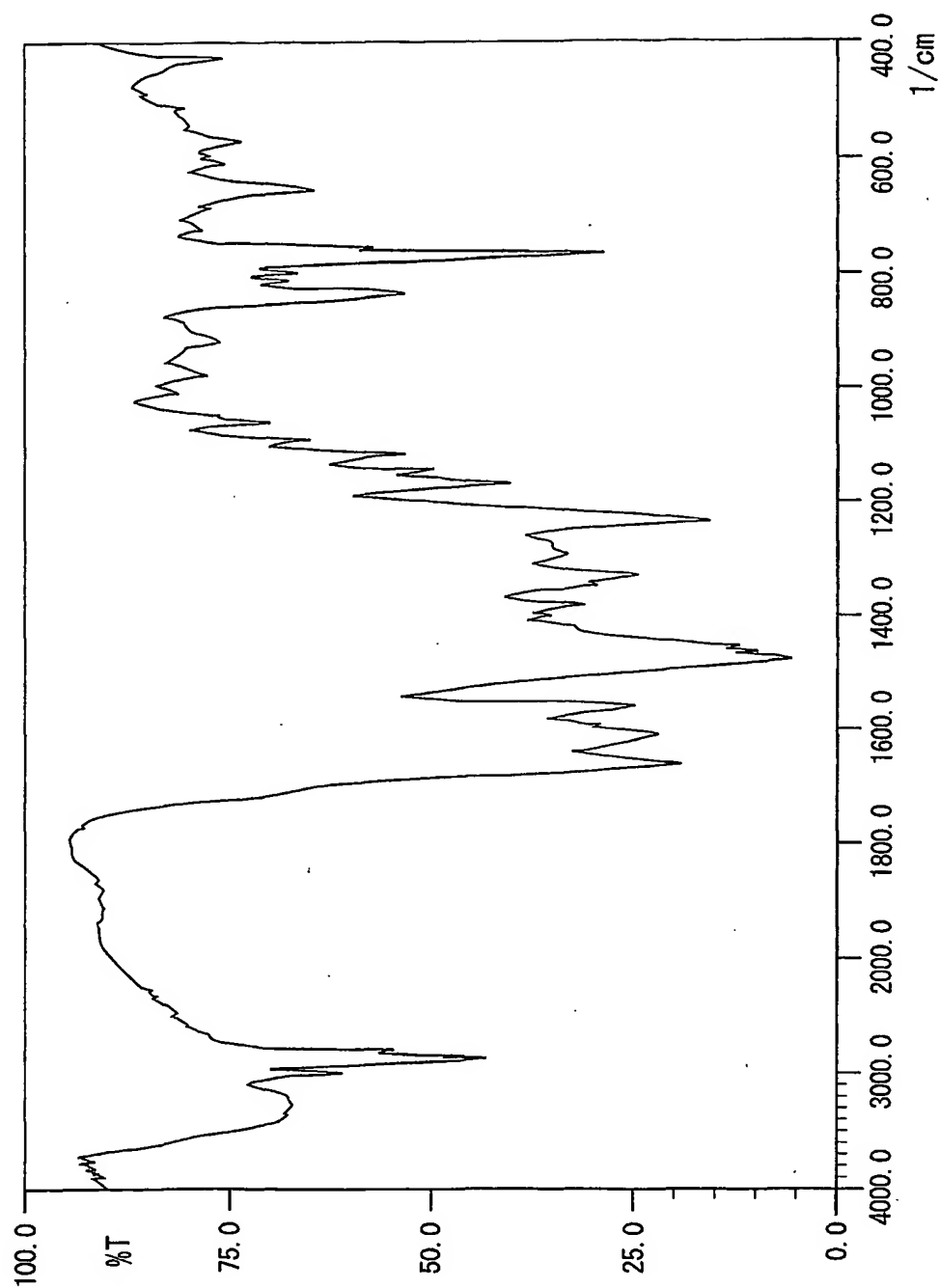
【図 2 4】



【図25】

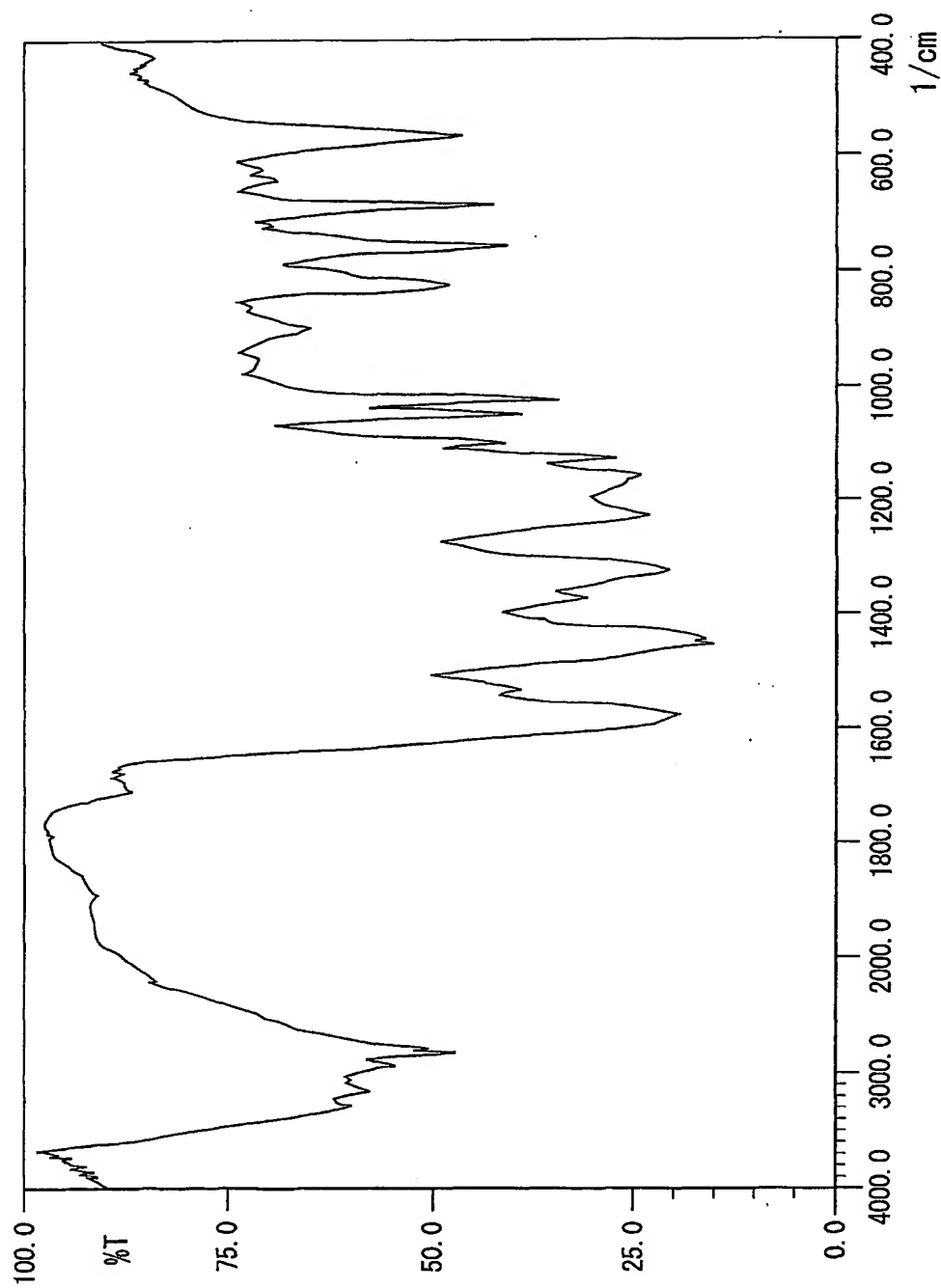


【図 26】

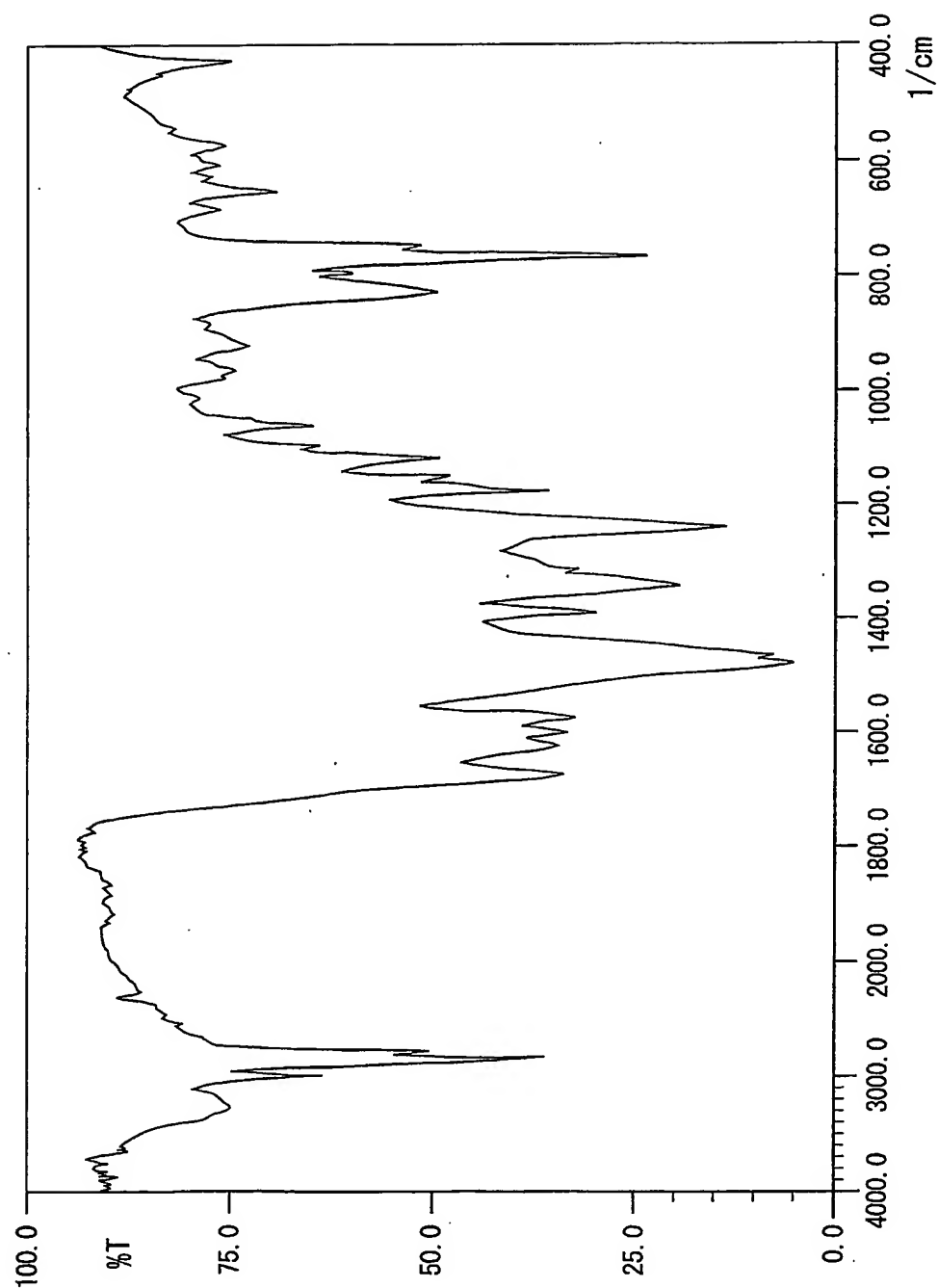


差替え用紙 (規則26)

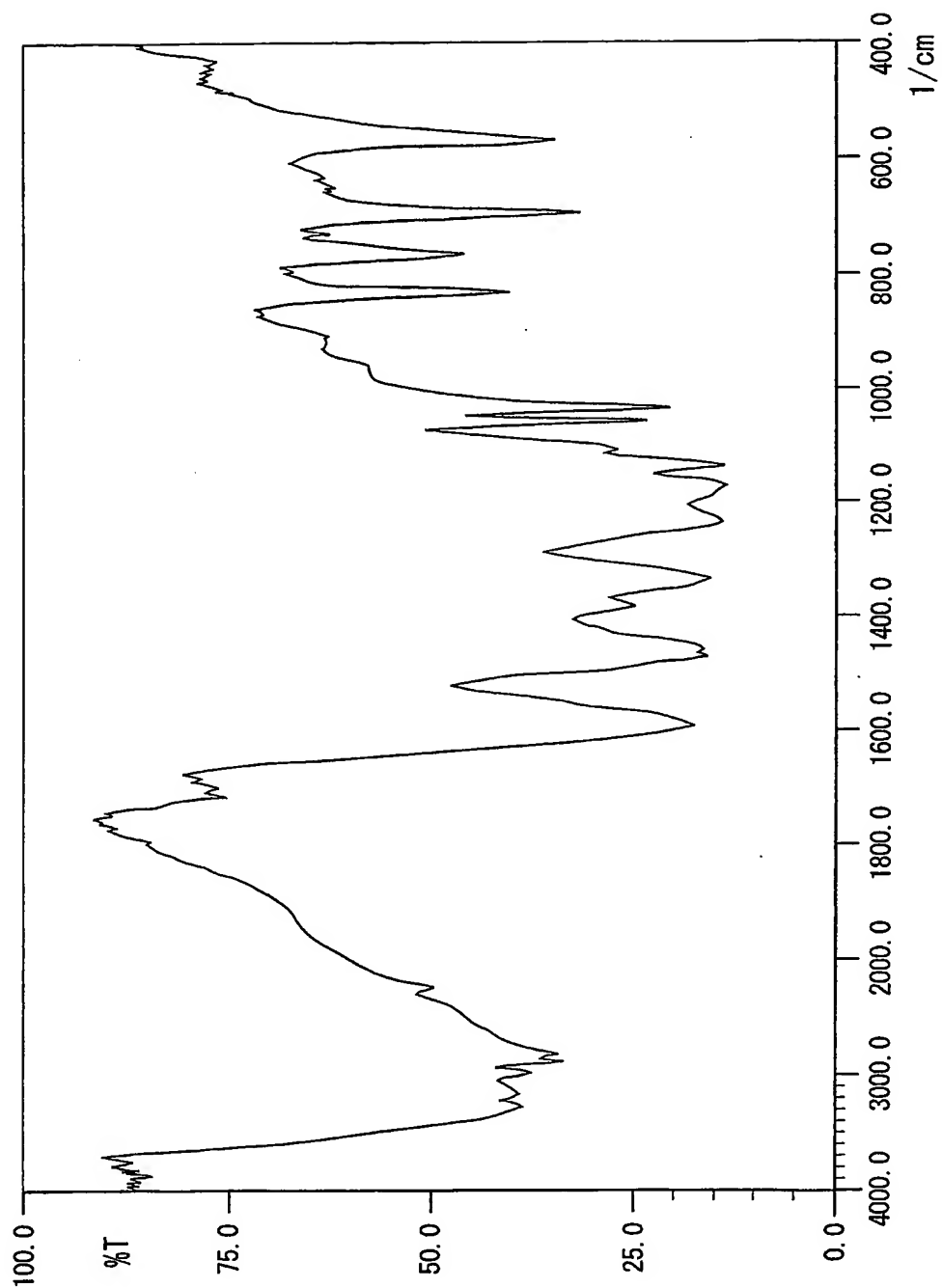
【図27】



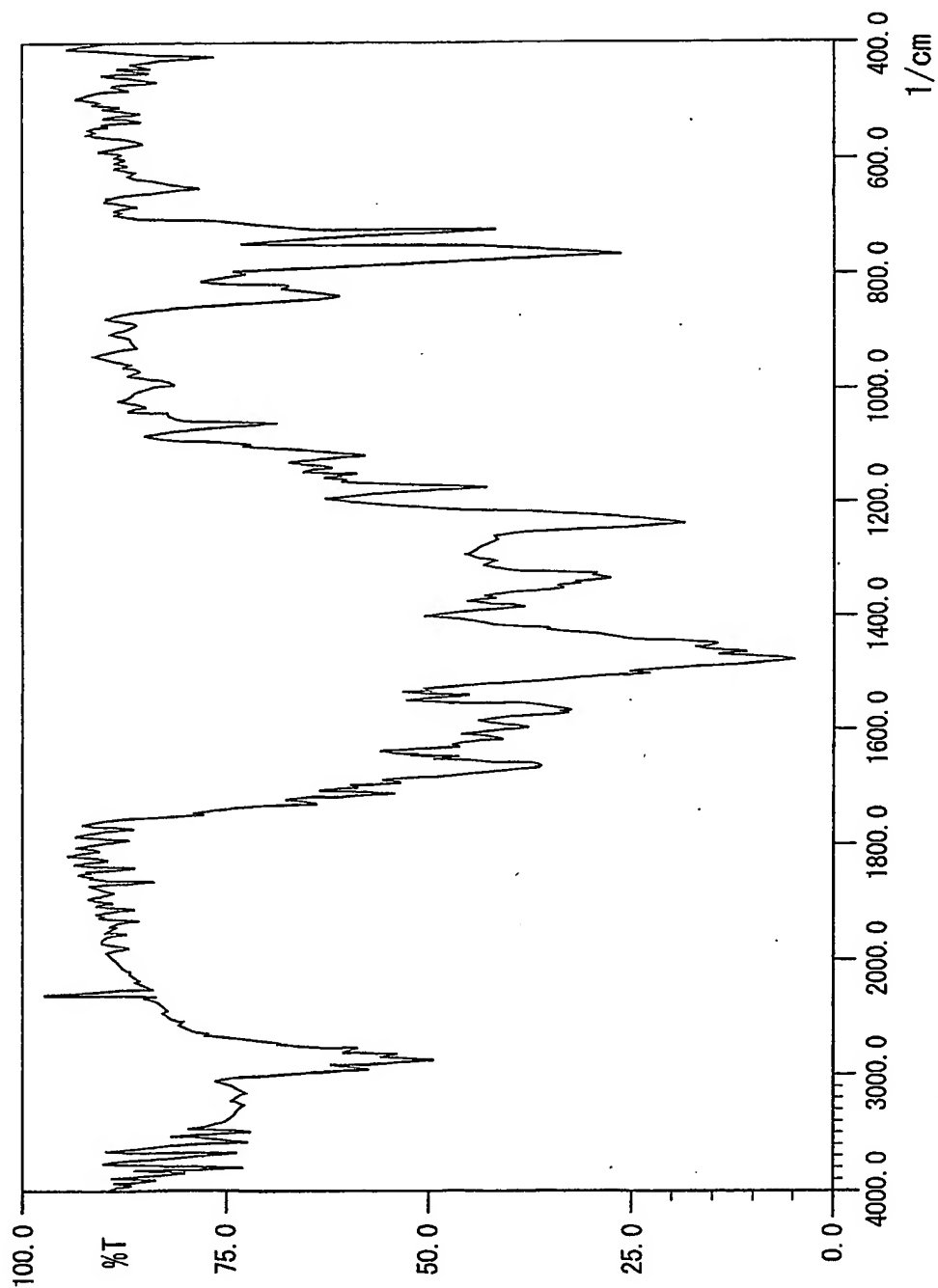
【図 28】



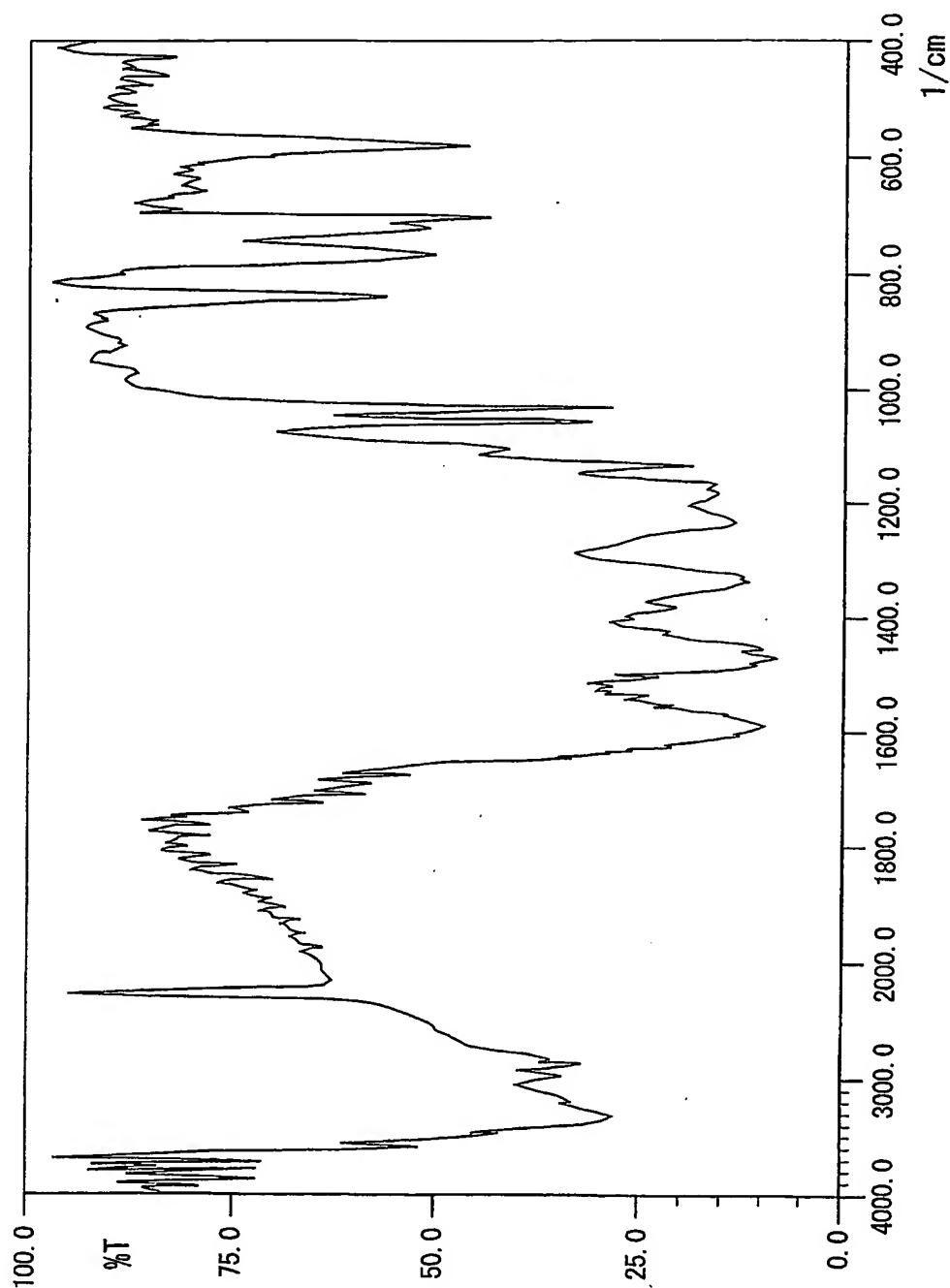
【図29】



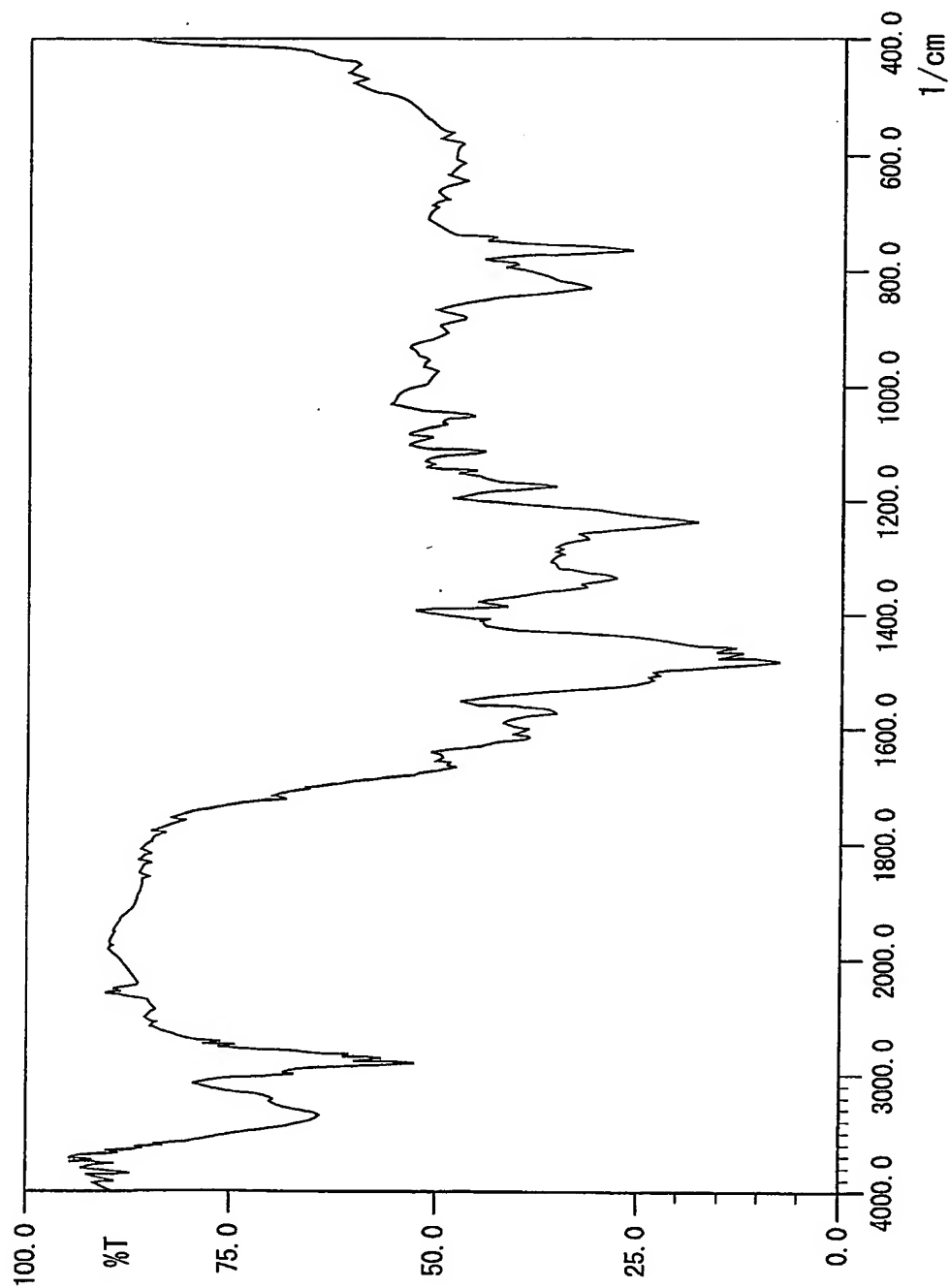
【図30】



【図 3 1】

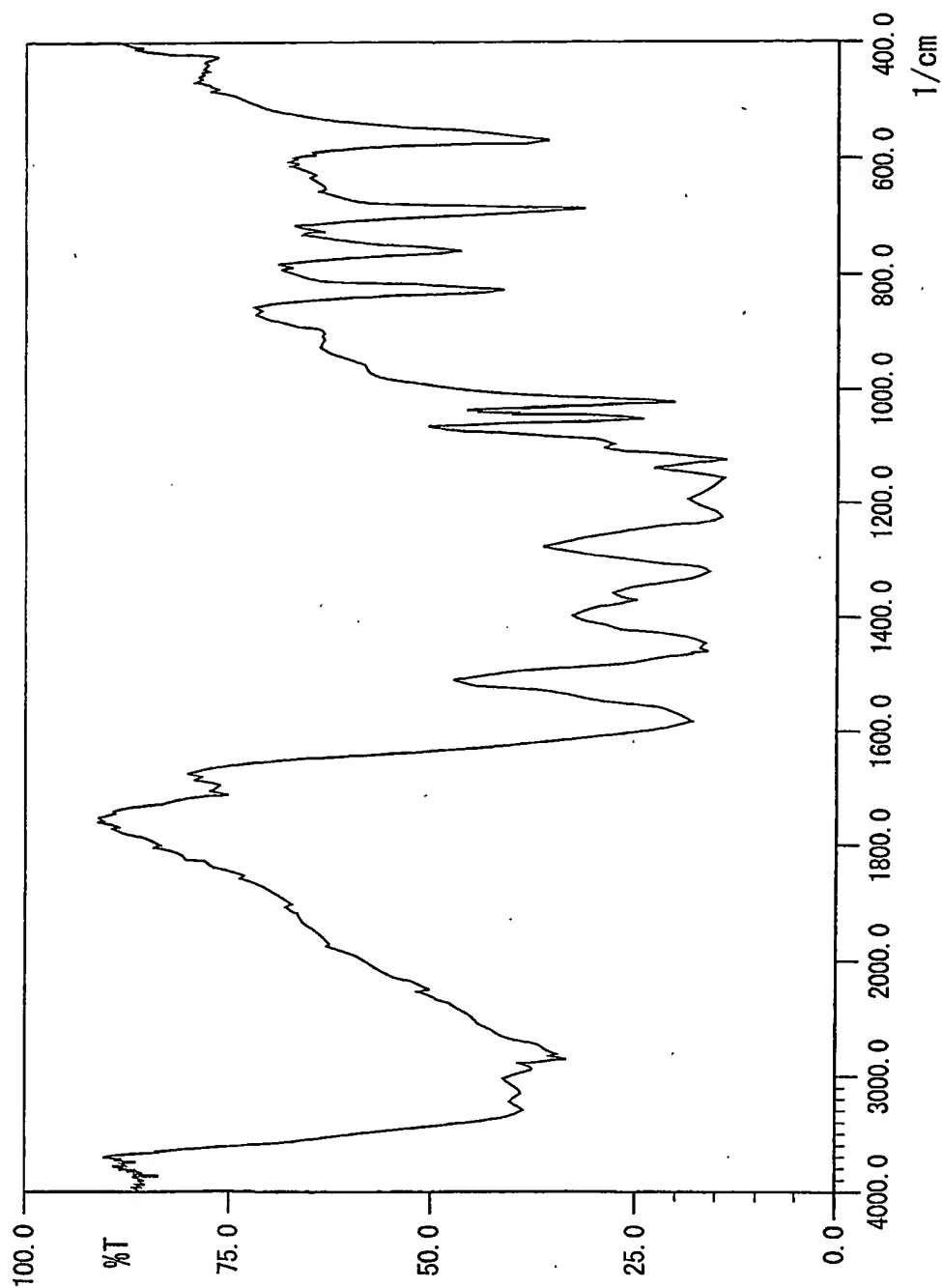


【図 3 2】

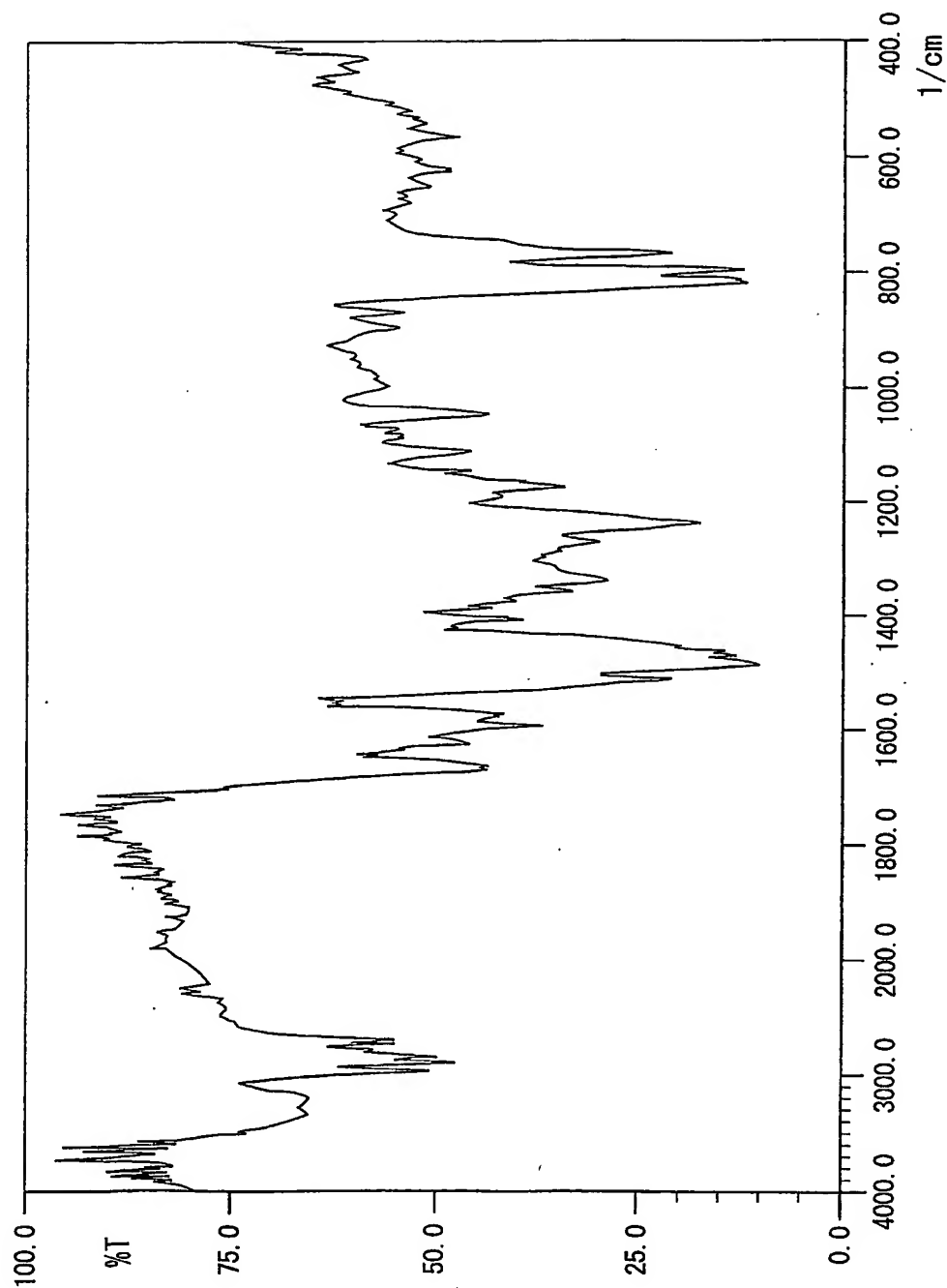


差替え用紙（規則26）

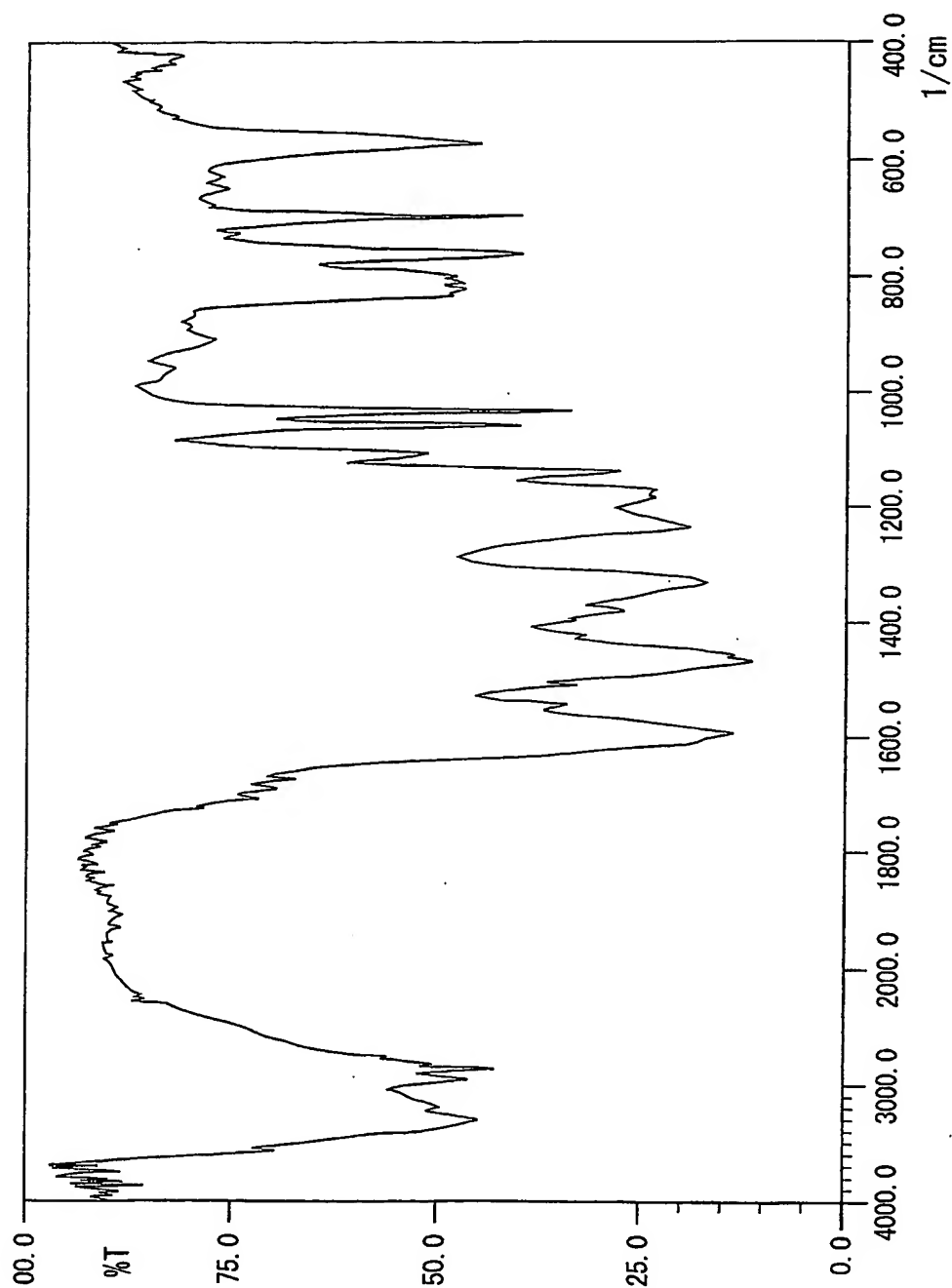
【図 3 3】



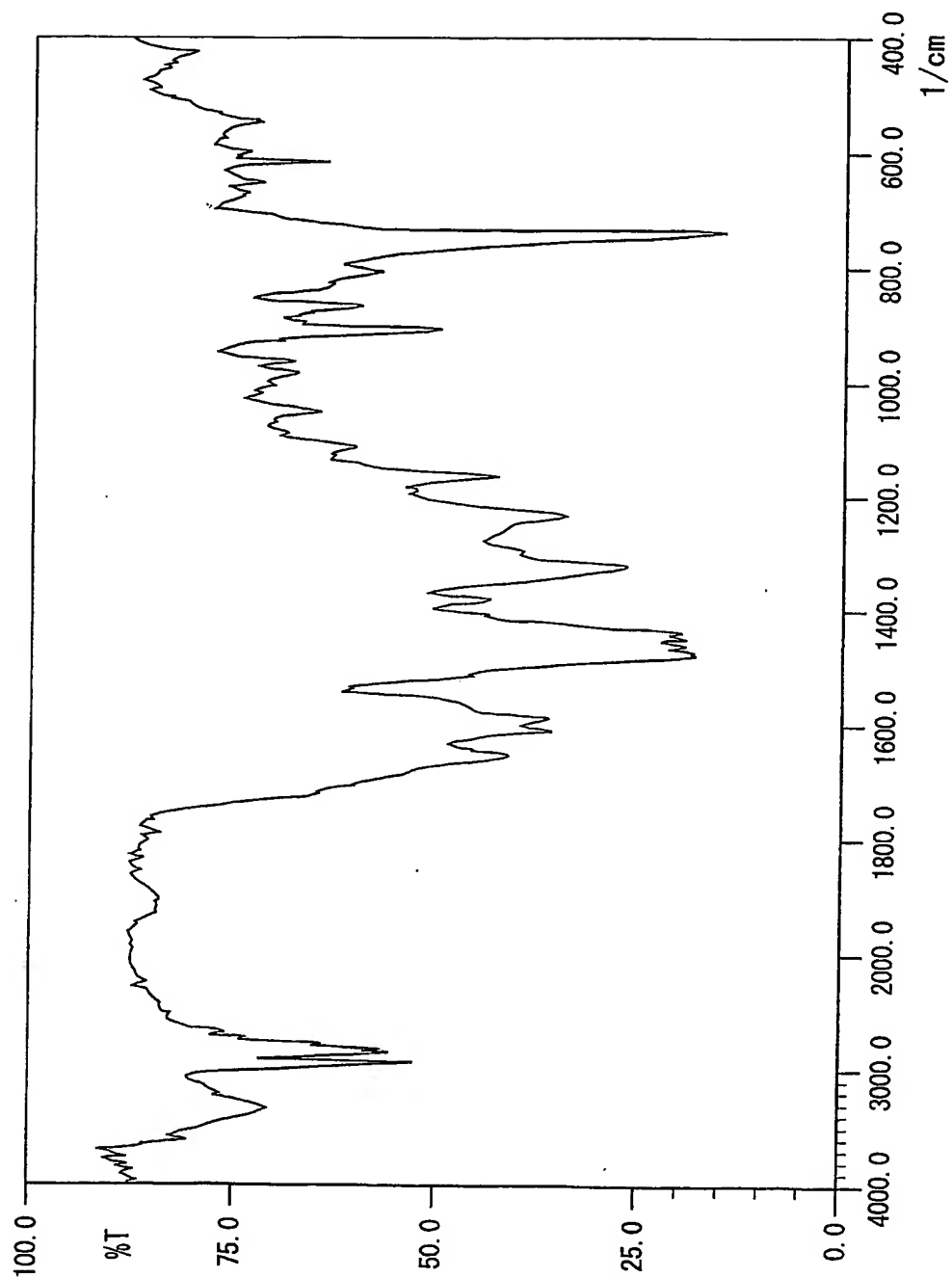
【図 3 4】



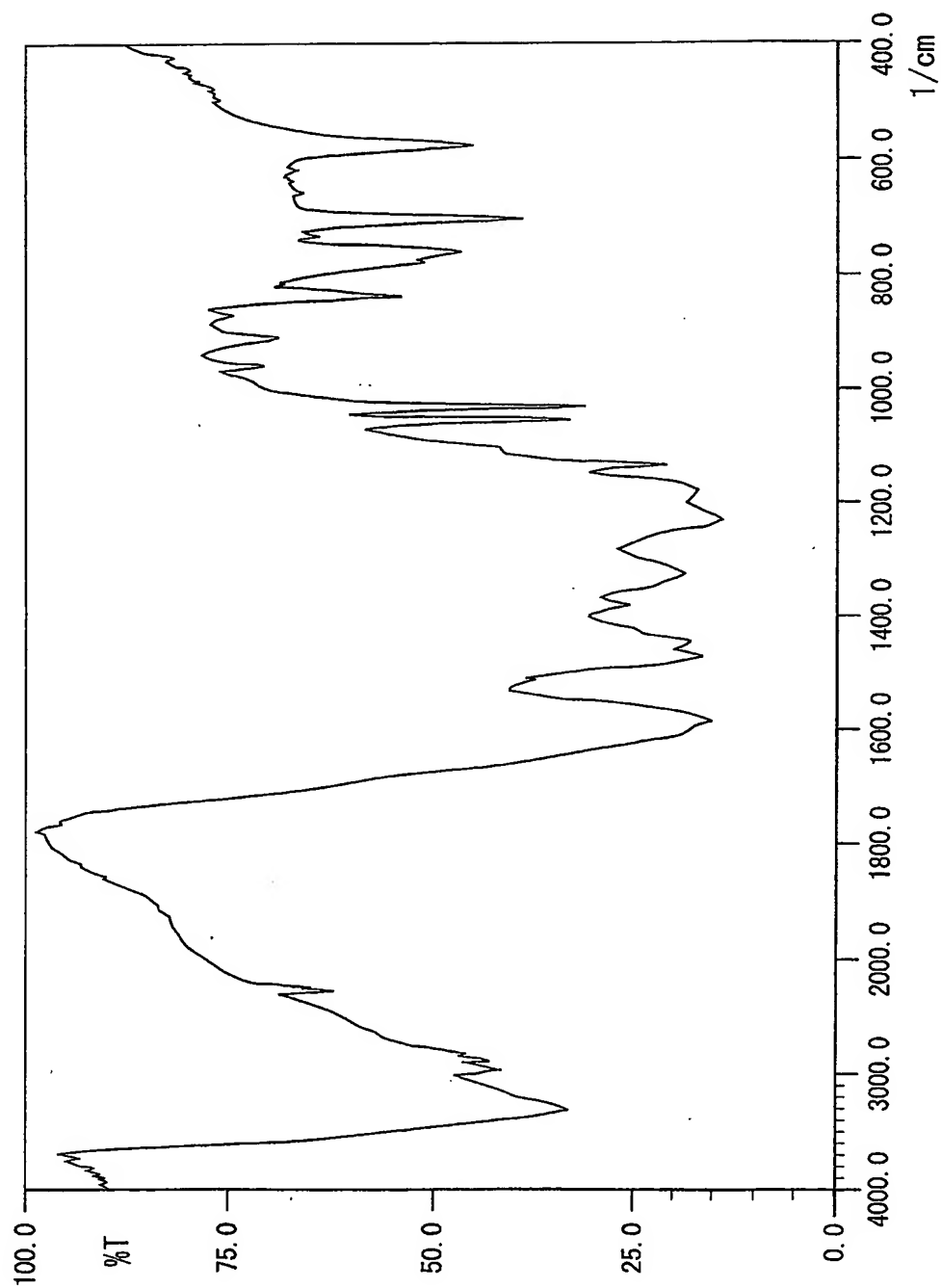
【図35】

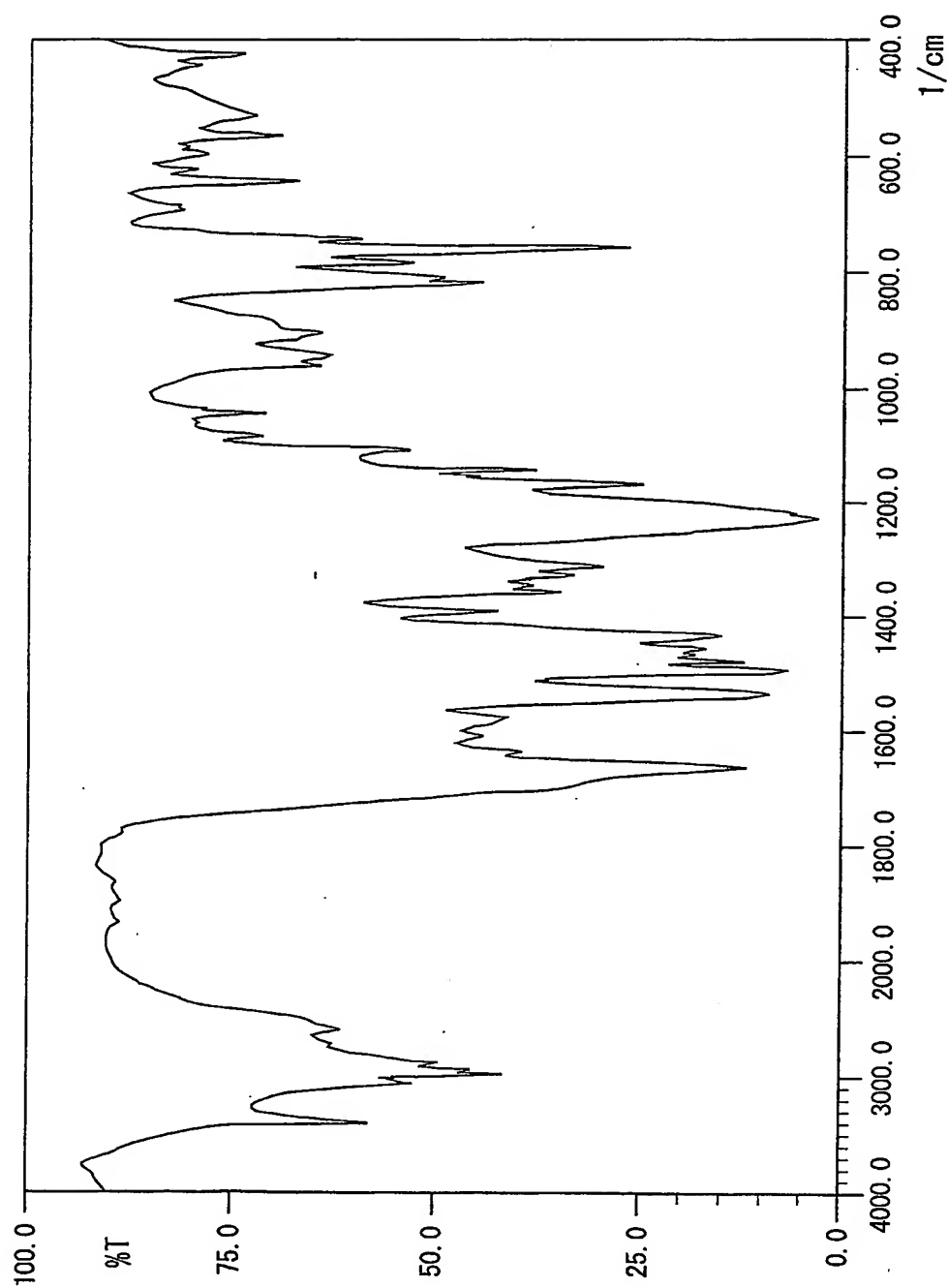


【図 36】

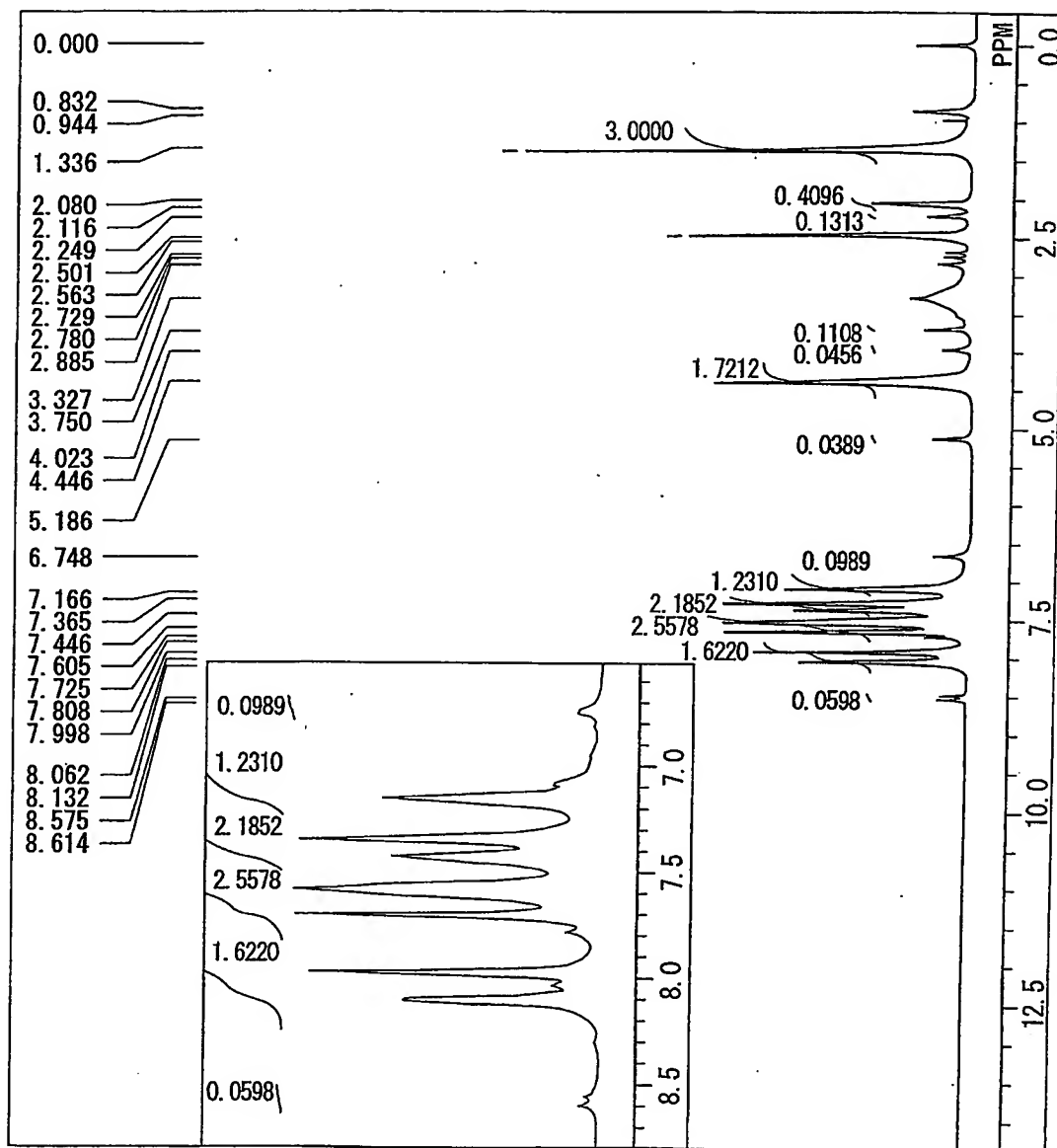


【図 37】

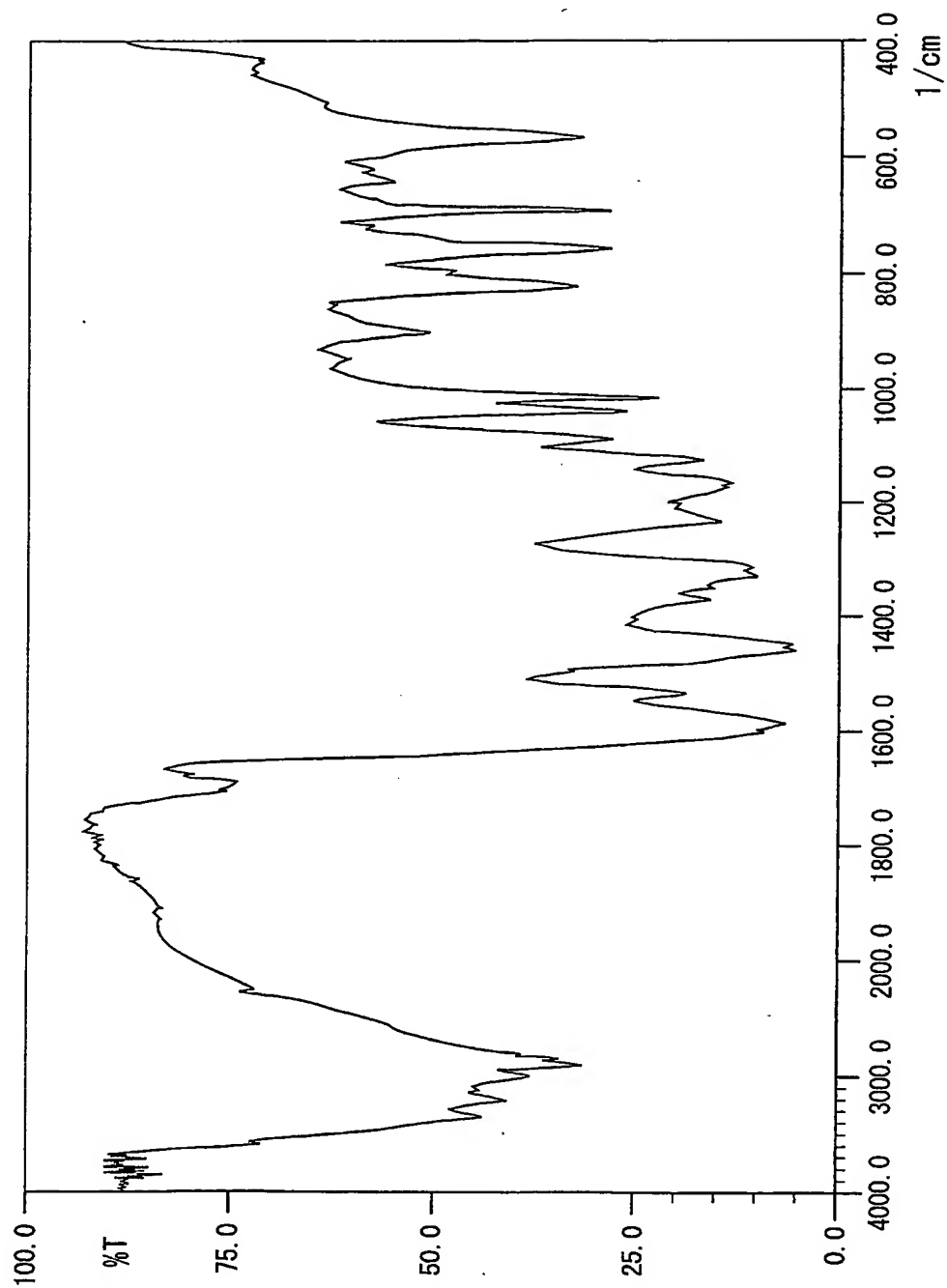




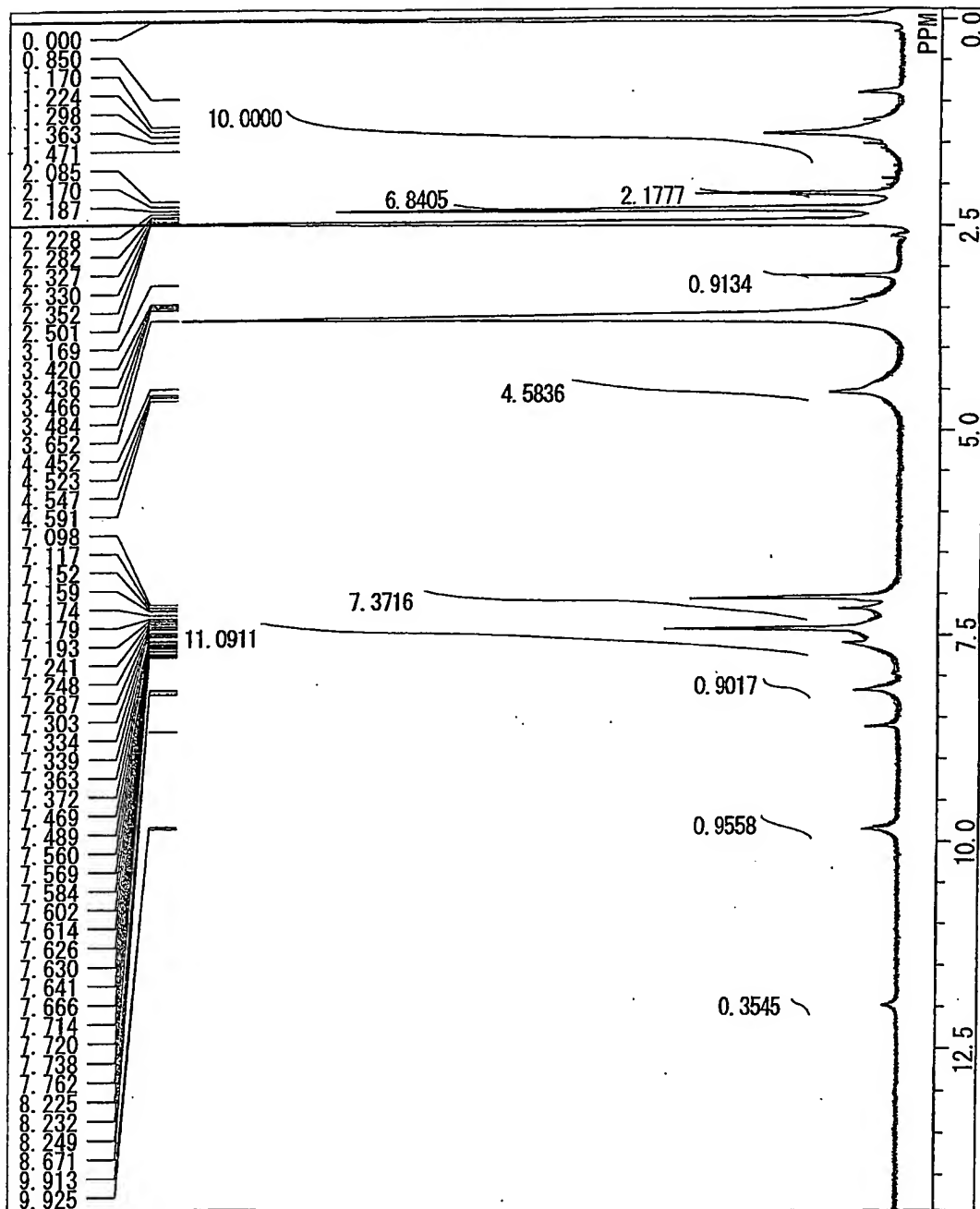
【図 39】



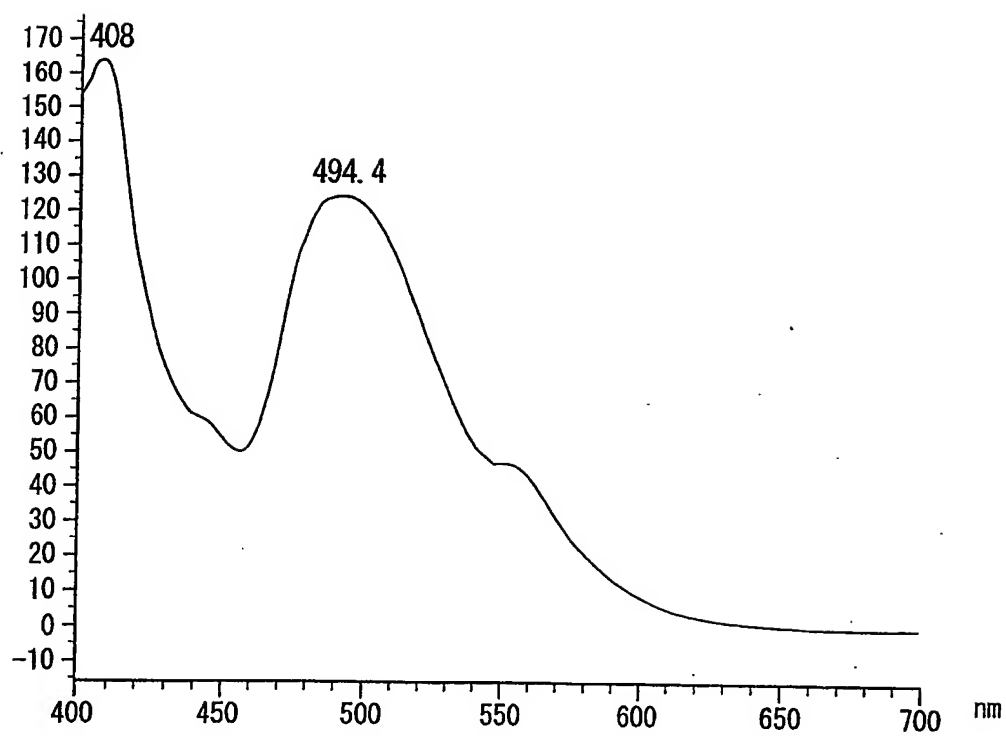
【図 40】



【図 4 1】



【図 4 2】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/00359

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07D471/04, 471/22, C09K11/06, H05B33/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07D471/04, 471/22, C09K11/06, H05B33/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN), REGISTRY (STN), WPIDS (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-87059 A (Mitsui Chemicals, Ltd.), 30 March, 1999 (30.03.99), Full text (Family: none)	1-9
X	JP 4-224579 A (Korea Institute of Science & Technology), 13 August, 1992 (13.08.92), Claims; examples 3, 4 & DE 4119100 A	1, 2

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
03 March, 2003 (03.03.03)

Date of mailing of the international search report
18 March, 2003 (18.03.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C07D471/04, 471/22, C09K11/06, H05B33/14		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C07D471/04, 471/22, C09K11/06, H05B33/14		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CA (STN), REGISTRY (STN), WPIDS (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 11-87059 A (三井化学株式会社) 1999. 03. 30, 文献全体 (ファミリーなし)	1-9
X	JP 4-224579 A (財団法人韓国科学技術研究院) 1992. 08. 13, 特許請求の範囲、実施例 3, 4 & DE 4119100 A	1, 2
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 03. 03. 03	国際調査報告の発送日 18.03.03	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 内藤 伸一	4 P 8615
電話番号 03-3581-1101 内線 3492		

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.